

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORLED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

④ 日本国特許庁

⑤ 特許出願公告

⑥ 特許公報(日2)

昭63-54004

⑦ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑧ 公告 昭和63年(1988)10月26日

C 08 F 10/00  
4/64MFG  
101

8319-4J

発明の数 1 (全14頁)

⑨ 発明の名称 オレフィン重合体もしくは共重合体の製法

⑩ 特 願 昭54-75582

⑪ 公 開 昭56-811

⑫ 出 願 昭54(1979)6月18日

⑬ 昭56(1981)1月7日

⑭ 発 明 者 木 岡 謙 広島県大竹市御国一丁目3番6号  
 ⑮ 発 明 者 木 谷 公 明 山口県玖珂郡和木町406番1号  
 ⑯ 発 明 者 柏 典 夫 山口県岩国市海士崎町二丁目55番18号  
 ⑰ 出 願 人 三井石油化学工業株式 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号  
 会社  
 ⑱ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉 外1名  
 審 査 官 保 倉 行 雄

1

2

## ① 特許請求の範囲

1 [A] (イ) 炭化水素に可溶な還元能を有しない  
マグネシウム化合物の炭化水素溶液及び

(ロ) 電子供与体の存在により液状状態とした還元能を有しないマグネシウム化合物よりなる群から選ばれた(Ⅱ)液状状態の還元能を有しないマグネシウム化合物と(Ⅲ)液状状態のチタン化合物とを、該液状状態において接触させることによつて固体生成物を形成させ、この際、

該接触処理を上記(Ⅲ)チタン化合物1モルに対して1モル未満の量の(Ⅳ)活性水素を有しない電子供与体が共存する該(Ⅳ)電子供与体と錯化合物を形成しない遊離の該(Ⅲ)チタン化合物が存在する条件下に行うか、又は該接触処理を該(Ⅳ)電子供与体の存在下もしくは不存在下に行った後に該(Ⅳ)活性水素を有しない電子供与体とさらに接触せしめることにより行つて得られるマグネシウム/チタン(原子比)が2~100のマグネシウム、チタン、ハロゲン及び電子供与体を必須成分とする固体チタン触媒成分、

および

[B] 有機アルミニウム化合物触媒成分

から形成される触媒及び場合により有機酸エステル[C]の存在下に、オレフィンを重合もしくは共重合せしめることを特徴とするオレフィン重合

体もしくは共重合体の製法。

2 該(Ⅲ)液状状態のチタン化合物がハロゲン含有チタン化合物である特許請求の範囲第1項記載の製法。

3 該(Ⅱ)マグネシウム化合物が、炭化水素溶液、該マグネシウム化合物可溶性電子供与体及びそれらの混合物よりなる群から選ばれた液体媒体により液状状態を形成せしめられている特許請求の範囲第1項記載の製法。

4 該マグネシウム化合物可溶性電子供与体が、アルコール、アミン、アルデヒド、カルボン酸、それらの混合物及びこれらと他の電子供与体との混合物よりなる群から選ばれた電子供与体である特許請求の範囲第3項記載の製法。

5 該(Ⅳ)活性水素を有しない電子供与体が該(Ⅱ)及び/又は(Ⅲ)と予め混合されている特許請求の範囲第1項記載の製法。

6 該(Ⅳ)活性水素を有しない電子供与体が、有機酸エステルである特許請求の範囲第1項及び第5項のいずれかに記載の製法。

7 該固体チタン触媒成分[A]中の電子供与体/チタン(モル比)が0.2ないし10である特許請求の範囲第1項記載の製法。

## 発明の詳細な説明

本発明は、オレフィンの重合(以下、オレフィンの共重合をも包含して用いることがある)によ

(2)

特公 昭 63-54004

3

4

つて、オレフィン重合体（以下、オレフィン共重合体を包含して用いることがある）を製造する方法に関する。とくには、炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィンの重合に適用した場合、高立体規則性重合体を高収量で得ることのできるオレフィン重合体の製造方法に関する。さらには、炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィンの重合において、重合に際して水素等の分子量調節剤を用いて重合体のメルトインデックスを変えても、重合体の立体規則性の低下が少ないオレフィンの重合が可能な方法に関する。また、本発明においてスラリー重合や気相重合を採用した場合に、流動性良好な顆粒状又は線状重合体の製造が可能なオレフィンの重合方法に関する。

マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分とする固体触媒成分の製造方法についてはすでに多くの提案があり、該固体触媒成分を炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィンの重合に利用するとき、高立体規則性重合体を高い触媒活性で得ることが可能であることも知られている。しかしながらその多くは、さらに活性や重合体の立体規則性などにおいて一層の改良が望まれている。そして特殊な製法によるものを除いては、一般に粉末状不定形の重合体が得られるので、ペレット化が必要となってくる。さらに水素によつて高いメルトインデックスの重合体を得ようとした場合に、重合体の立体規則性指数が大幅に低下する場合が多い。

これら触媒成分は一般には、マグネシウム化合物、電子供与体およびチタン化合物、場合によつてはさらに有機アルミニウム化合物やケイ素化合物などの補助剤を、種々の組み合わせ及び手段の特定の結合条件下に相互接触させて調製されていた。そしてこれらの調製手段において、マグネシウム化合物はグリニヤール化合物以外は専ら固体状で利用されていた。

更に、 $Ti(OR^1)_4$  ( $R^1$ は $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル、アリールまたはシクロアルキル)が、 $Mg(OR^1)_{2-n}X_n$  ( $R^1$ は $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル、アリールまたはシクロアルキル、 $X$ はハロゲン、 $n$ は $0 < n \leq 2$ ) および電子供与体をよく溶解して均質溶液となることを利用し、該三者の均質溶液を形成し、この溶液系に析出手段を加えることによつて固体成分として析出させ、折くで析出生成せしめた固体成

分を液状のチタンハロゲン化合物と接触させてオレフィン重合用のチタン触媒成分を得る提案（特開昭54-40283号）が知られている。

この提案によれば、上記析出手段として、溶液の温度を下げる冷却析出手段、析出すべき固体成分に対する非溶剤添加析出手段及びケイ素もしくはスズのハロゲン化合物を添加する析出化剤添加析出手段の採用が可能であるとされているが、その全実施例は上記析出化剤添加析出手段による態様でのみ示されている。又、この提案のチタン触媒成分の利用による立体規則性、触媒活性には、なお改善の余地があり、また水素等の分子量調節剤を用いて高メルトインデックスの重合体を形成しようとするとき立体規則性、触媒活性が無視できない低下を生ずる難点があり、更に特別な析出手段を加える必要がある不利益を伴う。

本発明者等は、このような難点ないし不利益を伴うことなしに、更に優れた立体規則性、触媒活性が達成でき、分子量調節剤を用いても、それらの実質的な低下を生ずるおそれがなく、且つまた、特別な析出手段を加える必要もない、優れたオレフィン重合用触媒の開発研究を行つてきた。その結果、グリニヤール化合物のような還元能を有するマグネシウム化合物ではなく、液状状態の還元能を有しないマグネシウム化合物、例えば、マグネシウム化合物を、炭化水素溶媒、該マグネシウム化合物可溶性電子供与体及びそれらの混合物よりなる群から選ばれた液体媒体により液状状態を形成せしめた還元能を有しないマグネシウム化合物と、液状状態のチタン化合物、例えば、四塩化チタンの如きハロゲン含有の四価の液体チタン化合物、適当な溶媒溶液としたチタン化合物などの如き液状状態のチタン化合物とを、該液状状態において接触させることによつて固体生成物を形成させ、この際、該接触を活性水素を有しない電子供与体の共存下に行うか、又は該接触後に該活性水素を有しない電子供与体とさらに接触せしめることにより、上記優れた性能を有する触媒成分が、特別な析出手段を加える必要なしに、容易に提供できることを発見した。

従つて、本発明の目的は、オレフィン重合体もしくは共重合体の改善された製法を提供するにある。

本発明の上記目的及び更に多くの他の目的なら

(3)

特公 昭 63-54004

5

びに利点は、以下の記載から一層明らかとなるであろう。

本発明方法によれば、

1 [A] (i) 炭化水素に可溶な還元能を有しないマグネシウム化合物の炭化水素溶液及び

(ii) 電子供与体の存在により液状状態とした還元能を有しないマグネシウム化合物

よりなる群からえら選ばれた(i)液状状態の還元能を有しないマグネシウム化合物と(ii)液状状態のチタン化合物とを、該液状状態において接触させることによつて固体生成物を形成させ、この際、

該接触処理を上記(ii)チタン化合物1モルに対して1モル未満の量の還元活性水素を有しない電子供与体が共存する該(ii)電子供与体と錯化合物を形成しない遊離の該(ii)チタン化合物が存在する条件下に行うか、又は該接触処理を該(ii)電子供与体の存在下もしくは不存在下に行つた後に該還元活性水素を有しない電子供与体とさらに接触せしめることにより行つて得られるマグネシウム/チタン(原子比)が2~100のマグネシウム、チタン、ハロゲン及び電子供与体を必須成分とする固体チタン触媒成分、

および

[B] 有機アルミニウム化合物触媒成分

から形成される触媒及び場合により[C] 有機酸エステルの存在下に、オレフィンを重合もしくは共重合せしめる。

本発明において、前記[A] 固体チタン触媒成分の調製に用いられる還元能を有しないマグネシウム化合物、すなわちマグネシウム-炭素結合やマグネシウム-水素結合を有しないマグネシウム化合物は、還元能を有するマグネシウム化合物から誘導されたものであつてもよい。このような還元能を有しないマグネシウム化合物としては、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、沃化マグネシウム、弗化マグネシウムのようなハロゲン化マグネシウム；メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、イソプロポキシ塩化マグネシウム、ブトキシ塩化マグネシウム、オクトキシ塩化マグネシウムのようなアルコキシマグネシウムハライド；フェノキシ塩化マグネシウム、メチルフェノキシ塩化マグネシウムのようなアリロキシマグネシウムハライド；エトキシマグネシウ

6

ム、イソプロポキシマグネシウム、ブトキシマグネシウム、オクトキシマグネシウムのようなアルコキシマグネシウム；フェノキシマグネシウム、ジメチルフェノキシマグネシウムのようなアリロキシマグネシウム；ラウリン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウムのようなマグネシウムのカルボン酸塩などを例示することができる。また、該マグネシウム化合物は他の金属との錯化合物、複化合物あるいは他の金属化合物との混合物であつてもよい。さらにこれらの化合物の2種以上の混合物であつてもよい。これらの中でとくに好ましいマグネシウム化合物は、ハロゲン含有マグネシウム化合物、とりわけ塩化マグネシウム、アルコキシ塩化マグネシウム、アリロキシ塩化マグネシウムである。

液状状態のこれらのマグネシウム化合物としては、該マグネシウム化合物可溶性の炭化水素溶液や電子供与体或はこれらの混合物に溶解した溶液が好適であつて、斯くして本発明においては、(i) 炭化水素に可溶な還元能を有しないマグネシウム化合物の炭化水素溶液及び(ii) 電子供与体の存在により液状状態とした還元能を有しないマグネシウム化合物よりなる群からえらばれた(i) 液状状態の還元能を有しないマグネシウム化合物の少なくとも一種が使用される。この目的に使用される炭化水素溶液としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、テトラデカン、灯油などの脂肪族炭化水素類；シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、シクロヘキセンのような脂環族炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、シメンのような芳香族炭化水素類；ジクロルエタン、ジクロルプロパン、トリクロルエチレン、四塩化炭素、クロルベンゼンのようなハロゲン化炭化水素類などを例示することができる。

前記(i)炭化水素に可溶な還元能を有しないマグネシウム化合物の炭化水素溶液からなる(i)液状状態の還元能を有しないマグネシウム化合物を得るには、それらの化合物及び溶媒の種類によつても異なるが、両者を単に混合する方法、混合して加熱する方法、該マグネシウム化合物可溶性の電子供与体、たとえば、アルコール、アルデヒド、アミン、カルボン酸、それらの任意の混合物、更

(4)

特公 昭 63-54004

7

にはこれらと他の電子供与体との混合物などを存在させ、必要に応じ加熱する方法などを採用することができる。例えば、ハロゲン含有マグネシウム化合物をアルコールを用いて炭化水素溶媒に溶解させる場合について述べると、炭化水素溶媒の種類や使用量、マグネシウム化合物の種類などによつても異なるが、好ましくはハロゲン含有マグネシウム化合物1モル当り、アルコールを約1モル以上、好適には約1ないし約20モル、とく好適には約1.5ないし約12モルの範囲で用いられる。炭化水素として脂肪族炭化水素および又は脂環族炭化水素を使用する場合は、前記割合でアルコールを使用しそのうちとくに炭素数6以上のアルコールを、ハロゲン含有マグネシウム化合物1モルに対し1モル以上、好適には1.5モル以上用いられればアルコールの総使用量も僅かでハロゲン含有マグネシウム化合物の可溶化が可能であり、かつ活性の大きい触媒成分となるので好ましい。この場合、例えば炭素数5以下のアルコールのみを用いると、ハロゲン含有マグネシウム化合物1モルに対し、約15モル以上のアルコールが必要であり、触媒活性も上記系に及ばない。一方、炭化水素として芳香族炭化水素を用いられれば、アルコールの種類にかかわらず、前記のようなアルコール使用量でハロゲン含有マグネシウム化合物の可溶化は可能である。

ハロゲン含有マグネシウム化合物とアルコールとの接触は、炭化水素溶媒中で行うのが好ましく、通常室温以上、それらの種類によつては約85℃以上、好適には80ないし300℃、一層好適には100ないし200℃の温度で15分ないし5時間程度、より好適には30分ないし2時間程度接触させることにより行われる。アルコールとして好適な炭素数6以上のアルコールとして例えば2-メチルペンタノール、2-エチルブタノール、 $\alpha$ -ヘプタノール、 $\alpha$ -オクタノール、2-エチルヘキサノール、デカノール、ドデカノール、テトラデシルアルコール、ウンデセノール、オレイルアルコール、ステアリルアルコールのような脂肪族アルコール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノールのような脂環族アルコール、ベンジルアルコール、メチルベンジルアルコール、イソプロピルベンジルアルコール、 $\alpha$ -メチルベンジルアルコール、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチルベンジルアルコールな

8

どの芳香族アルコール、 $\alpha$ -ブチルセロシルブ、1-ブトキシ-2-プロパノールなどのアルコキシ基を含んだ脂肪族アルコールなどを例示できる。他のアルコールの例としてはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、メチルカルビトールの如き炭素数5以下のアルコールを例示できる。

また、カルボン酸を使用する場合には、炭素数7以上の有機カルボン酸が好適であり、例えばカプリル酸、2-エチルヘキサノイック酸、ウンデシレノイック酸、ウンデカノイック酸、ノニリック酸、オクタノイック酸などを使用することができる。

アルデヒドを使用する場合は、炭素数7以上のアルデヒドが好適であり、例えばカプリルアルデヒド、2-エチルヘキシルアルデヒド、カプリルアルデヒド、ウンデシルアルデヒドなどを例示できる。またアミンを使用する場合には、炭素数6以上のものが好適であり、例えばヘプタールアミン、オクタールアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ウンデシルアミン、2-エチルヘキシルアミンなどを使用することができる。これらのカルボン酸、アルデヒドやアミンを使用する場合の好適な使用量および温度は、アルコールの場合について既述したとほぼ同様である。

上記の如きマグネシウム化合物可溶性電子供与体と併用できる他の電子供与体の例としては、有機酸エステル、有機酸ハライド、有機酸無水物、エーテル、ケトン、第三アミン、亜リン酸エステル、リン酸エステル、リン酸アミド、カルボン酸アミド、ニトリルなどであり、例えば本発明の触媒調製に用いられる同活性水素を有しない電子供与体として後記例示したものを挙げる事ができる。

本発明において、前記マグネシウム化合物の炭化水素溶媒溶液はまた、前記マグネシウム化合物に変換し得る他のマグネシウム化合物又はマグネシウム金属を、前記マグネシウム化合物に変化させつつ溶解させることにより形成することも可能である。例えば前記アルコール、アミン、アルデヒド、カルボン酸等を溶解した炭化水素溶媒に、アルキル基、アルコキシ基、アリロキシ基、アシル基、アミノ基、水酸基等を有するマグネシ

(8)

特公 昭 63-54004

11

ルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチレンなどの炭素数2ないし18の有機酸エステル類；アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリドなどの炭素数2ないし15の酸ハライド類；メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテルなどの炭素数2ないし20のエーテル類；酢酸N、N-ジメチルアミド、安息香酸N、N-ジエチルアミド、トルイル酸N、N-ジメチルアミドなどの酸アミド類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリベンジルアミン、テトラメチルエチレンジアミンなどの第三アミン類；アセトニトリル、ベンゾニトリル、トルニトリルなどのニトリル類；などを例示することができる。これら電子供与体は2種以上併用することができる。これらの中では、とくに有機酸エステル、とりわけ芳香族カルボン酸エステルを用いるのが好ましい。またこれら電子供与体は、必ずしも出発物質として使用する必要はなく固体チタン触媒成分〔A〕調製の過程で生成させることもできる。またこれらは、他の化合物との付加化合物や錯化合物の形で使用することもできる。

本発明において、固体チタン触媒成分〔A〕は、(a)前記(i)液状状態の還元能を有しないマグネシウム化合物と(ii)液状状態のチタン化合物、該液状状態において無活性水素を有しない電子供与体の存在下に接触させることによつて得ることができる。又、該固体チタン触媒成分〔A〕は、(b)上記(i)と(ii)とを接触させたのちに、上記(ii)と接触させることによつても得ることができる。この際、上記(i)と(ii)との接触は電子供与体の存在下もしくは不存在下に行うことができる。

前者(a)の様様に於て、上記(i)中及び／又は液状状態のチタン化合物(ii)中に電子供与体(iii)が含まれている場合には、上記接触に際し、(iii)を新たに

12

加える必要はないが、電子供与体(iii)を液状状態の(i)および／又は液状のチタン化合物(ii)中に予め加え、更に電子供与体(iii)を添加しつつ接触させる方法を採用することもできる。

5 電子供与体(iii)を液状状態のマグネシウム化合物(ii)に含有せしめるには、マグネシウム化合物の溶液に単に混合する方法、マグネシウム化合物の溶液を既述の方法で製造するに際し、予め溶解させるものに添加しておく方法などを採用することができる。

例えば還元能を有するアルキルマグネシウム化合物を含有する炭化水素溶液に過剰の活性水素を有しない電子供与体(iii)を加えて還元能を消滅せしめたもの、もしくは該炭化水素溶液に活性水素を有する電子供与体と活性水素を有しない電子供与体との混合物を加えて還元能を消滅せしめたものを、既述の方法で炭化水素溶液に可溶化させ、これを用いる事もできる。電子供与体(iii)それ自体の形ではなく、電子供与体(iii)に変わり得る化合物を添加して、その場で反応によつて電子供与体(iii)を生成させることもできる。

電子供与体(iii)の使用量は、マグネシウム化合物1モル当り、0.01ないし10モル、とくに0.01ないし1モル、さらには0.1ないし0.5モルとするのが好ましい。電子供与体(iii)を多量に用いても、チタン化合物の使用量などを調節すれば、高性能の固体触媒成分が得られるが、上記の如き条件を採用するのが好適である。

液状状態（接触条件下）のチタン化合物は、それ自体液状のチタン化合物又はチタン化合物の炭化水素溶液である。この際、電子供与体(iii)もしくは反応の過程で電子供与体(iii)を生ぜしめる化合物を液状のチタン化合物中に含有せしめてもよい。しかしながらその場合には、電子供与体(iii)と錯化合物を形成しない遊離のチタン化合物が存在するように多量のチタン化合物を使用することが好ましい。すなわち、電子供与体(iii)1モルに対し、チタン化合物が1モルを超える量、好ましくは5モル以上の割合で使用するのがよい。斯くて、本発明においては、(i)液状状態の還元能を有しないマグネシウム化合物と(ii)液状状態のチタン化合物とを、無活性水素を有しない電子供与体(iii)の共存下に、該液状状態において接触させる態様を採用する場合には、チタン化合物(ii)1モルに対して1モ

(7)

特公 昭 63-54004

13

ル未満の量の電子供与体(好ましくは1/5モル以下の量の電子供与体)が共存するような、該電子供与体(II)と錯化合物を形成しない遊離のチタン化合物(III)が存在する存在下に接触処理が行われる。チタン化合物の使用量は前記接触によって、特別な析出手段を加えることなしに、固体状物を形成させるに十分な量でなければならず、その量が少ないと両者の接触によって沈殿を生じない。チタン化合物の使用量は、その種類、接触条件や電子供与体その他の使用量によっても異なるが、マグネシウム化合物1モルに対し、1モル以上、通常5ないし200モル、とくには10ないし100モルとするのが好ましい。またチタン化合物は、電子供与体(II)1モルに対し、1モルを越えとくに5モル以上の割合で使用するのが好ましい。

本発明において、(i)液状状態の還元能を有しないマグネシウム化合物と(II)液状状態のチタン化合物とを接触させる態様としては、前記マグネシウム化合物溶液と液状状態のチタン化合物を混合する凡ゆる方法を採用することができる。この際、接触条件によって固体触媒成分の形状や大きさなどが異なってくることもある。好ましい方法は、液状状態のチタン化合物と液状状態のマグネシウム化合物を、それらの接触によって急速に固体生成物が生じないような十分に低い温度で両者を混合し、昇温して徐々に固体生成物を生成せしめる方法である。この方法によれば比較的粒径の大きい顆粒状または球状の固体触媒成分が得やすい。さらにこの方法において、(II)活性水を有しない電子供与体を適量存在させることにより、一層粒径分布良好な顆粒状又は球状の固体触媒成分が得られる。かかる固体触媒成分を用いてスラリー重合によって得た重合体は顆粒状又は球状で粒径分布、高密度も大きく、流動性が良好である。なおここで顆粒状というのは拡大写真でみても、恰も微粉末が集合した如くして粒状を形成しているもので、固体触媒成分の製法によって該粒状物として多数の凹凸のあるものから真球に近いものまで得ることができる。

なお上記接触において接触温度は、例えば約-70℃ないし+200℃程度の範囲が例示できる。接触させるべき両液状物の温度は異なつていてもよい。一般には、前記したような顆粒状又は球状の好ましい形態でしかも高性能の固体触媒成分を得

14

るには、既述のように両者の混合時にあまり高温度を採用しない方法を選ぶ方が好ましい場合が多く、例えば-70℃ないし+50℃程度の温度条件が好ましい。この場合、接触温度が低いと、固体状物の析出が認められない場合があり、そのときは昇温して、例えば好ましくは約50ないし150℃に昇温して反応させるか又は長時間の接触によって固体生成物を析出させるのがよい。該固体生成物は、好ましくは液状のチタン化合物、好ましくは四塩化チタンの過剰で50ないし150℃の温度で1回以上洗浄するのがよい。その後、通常は炭化水素で洗浄して重合に使用できる。

この方法は操作が簡単で、しかも高性能の固体触媒成分が得られるので優れた方法である。

本発明において、前記後者(II)の態様においては、以下のようにして行うことができる。

液状状態のマグネシウム化合物と液状状態のチタン化合物とを(a)の態様におけるのと同様な割合および条件で接触させて固体生成物を含む懸濁液を得る。一般にはこの懸濁液に電子供与体(II)を添加し、例えば0ないし150℃程度の温度で反応させる方法が採用される。電子供与体の使用量は(a)の態様におけるのと同様である。またこのようにして得られた固体生成物は、(a)の態様と同様に液状のチタン化合物、好ましくは四塩化チタンの過剰で50℃ないし150℃の温度で1回以上洗浄することができる。

本発明においては、又(a)と(b)の態様を併用することができる。この併用法によれば(a)の態様によって粒径が形状を調節し、(b)の態様によって触媒性能の微調整を行うことが可能である。併用の態様の一方法によれば、電子供与体(II)の共存下に液状状態のマグネシウム化合物と液状状態のチタン化合物を接触させる。そして固体生成物を析出させる過程および析出させた後で電子供与体(II)を添加して接触させることができる。

以上の各態様によって得られる固体チタン触媒成分(A)は、炭化水素でよく洗浄した後重合に供するのが好ましい。かくして得られた固体チタン触媒成分(A)の組成が、マグネシウム/チタン(原子比)が2好ましくは4ないし100、好ましくは4ないし50、さらに好ましくは5ないし30のものが使用される。該触媒成分(A)は、その組成が更に、ハロゲン/チタン(原子比)が通常

(8)

特公 昭 63-54004

15

16

4ないし100、好ましくは5ないし90、さらに好ましくは8ないし50、電子供与体/チタニウム（モル比）が通常0.01ないし100、好ましくは0.2ないし10、さらに好ましくは0.4ないし8となつてゐるものが好ましい。またすでに述べたように多くの場合、その形状は顆粒状又はほぼ球状となつてゐる。またその比表面積は、通常10 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは100ないし1000 $\text{m}^2/\text{g}$ の値を示す。

本発明においては、以上のようにして得られる固体触媒成分(A)と、周期律表第I族ないし第III族金属の有機金属化合物(B)の組合せ触媒を用いてオレフィンの重合または共重合を行う。

周期律表第I族ないし第III族金属の有機金属化合物としては、(i)少なくとも分子内に1個のAl-炭素結合を有する有機アルミニウム化合物、例えば一般式



(ここで $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は炭素原子、通常1ないし15個、好ましくは1ないし4個を含む炭化水素基で互いに同一でも異なつてもよい。Xはハロゲン、mは $0 < m \leq 3$ 、 $0 \leq n < 3$ 、pは $0 \leq p < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ の数であつて、しかも $m+n+p+q=3$ である)で表わされる有機アルミニウム化合物、(ii)一般式



(ここで $\text{M}^1$ はLi、Na、Kであり、 $\text{R}^1$ は前記と同じ)で表わされる第I族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物、(iii)一般式



(ここで $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は前記と同じ。 $\text{M}^2$ はMg、Zn、Cdである)で表わされる第II族金属のジアルキル化合物などを挙げることができる。

前記(i)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のものを例示できる。一般式



(ここで $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は前記と同じ。mは好ましくは $1.5 \leq m \leq 3$ の数である)。一般式



(ここで $\text{R}^1$ は前記と同じ。Xはハロゲン、mは好ましくは $0 < m < 3$ である)。一般式



(ここで $\text{R}^1$ は前記と同じ。mは好ましくは $2 \leq m < 3$ である)。一般式



(ここで $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は前と同じ。Xはハロゲン、 $0 < m \leq 3$ 、 $0 \leq n < 3$ 、 $0 \leq q < 3$ で、 $m+n+q=3$ である)で表わされるものなどを例示できる。

(i)に属するアルミニウム化合物において、より具体的にはトリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、トリイソプレニルアルミニウムのようなトリアルケニルアルミニウム、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド、エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシドのほか、 $\text{R}_2\text{Al}(\text{OR}^2)_2$ などで表わされる平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミドのようなジアルキルアルミニウムハロゲンジド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドのようなアルキルアルミニウムセスキハロゲンジド、エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのようなアルキルアルミニウムジハロゲンジドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどの部分的に水素化されたアルキルアルミニウム、エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムである。

前記(ii)に属する化合物としては、 $\text{LiAl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 、 $\text{LiAl}(\text{C}_7\text{H}_{15})_2$ など、また前記(iii)に属する化合物として、ジエチル亜鉛、ジエチルマグネシウムなどを例示できる。またエチルマグネシウムクロリドのようなアルキルマグネシウムハライドも使用できる。これらの中ではとくにトリアルキルアルミニウム、アルキルアルミニウムハライド、これらの混合物などを用いるのが好ましい。



(9)

特公 昭 63-54004

17

重合に用いるオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンなどであり、これらは単独重合のみならずランダム共重合、ブロック共重合を行うことができる。共重合に際しては、共役ジエンや非共役ジエンのような多不飽和化合物を共重合成分に選ぶことができる。例えばプロピレンの共重合を行う場合、全組成物の90ないし99%に等しい単独重合体量を得るまでプロピレンを重合し、その工程に続いてプロピレン-エチレン混合物またはエチレンを重合する方法を採ることができる。あるいはプロピレンとエチレンの混合物を、5重量%以下の割合でエチレンを含有する共重合体を得るために重合することもできる。

重合は、液相、気相の何れの相においても行うことができる。液相重合を行う場合は、ヘキサン、ヘプタン、灯油のような不活性溶媒を反応媒体としてもよいが、オレフィンそれ自身を反応媒体とすることもできる。液相重合を行う場合、液相1ℓ当たり、(A)成分をチタン原子に換算して0.0001ないし10ミリモル、(A)成分中のチタン原子1モルに対し、(B)成分中の金属原子が1ないし2000モル、好ましくは5ないし500モルとなるようにするのが好ましい。

重合に際し、水素のような分子量調節剤を用いてもよい。さらに炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィンの立体規則性制御のため、有機酸エステル〔C〕を共存させてもよく、なかでも芳香族カルボン酸エステルが好ましい。かかる芳香族カルボン酸エステルの種類は固体触媒成分〔A〕の調製に用いる前述したものから選ばれるが、ここでとくに好適なものは安息香酸エステルおよび核置換された安息香酸エステルであり、安息香酸エステル、トルイル酸エステル、アニス酸エステル、フタル酸ジエステル、テレフタル酸ジエステル、ヒドロキシ安息香酸エステル、アミノ安息香酸エステルなどを例示できる。もつとも好ましいものは、p-トルイル酸メチル、p-トルイル酸エチルである。

これらは前記有機金属化合物との付加反応生成物の形で用いてもよく、また他の化合物、例えば $AlCl_3$ の如きルイス酸との付加化合物の形で使用してもよい。効果的な前記化合物の使用量は、有機金属化合物1モルに対して通常0.001ないし10

18

モル、好ましくは0.01ないし2モル、とくに好ましくは0.1ないし1モルである。

また気相重合を行う場合は、流動層や攪拌流動層等を用いる方法を探り、触媒成分として〔A〕成分は固体もしくはヘキサン、オレフィン等に希釈することにより、また〔B〕成分はヘキサン、オレフィン等に希釈し、又は希釈せずそのまま重合器内に添加する一方、場合によってはさらに水素などを気体状で重合器中に供給することにより重合を行うことができる。触媒等の使用割合は、液相重合の場合と同様である。

オレフィンの重合温度は、好ましくは20ないし200°C、一層好ましくは50ないし180°C程度、圧力は常圧ないし約100kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは2ないし50kg/cm<sup>2</sup>程度の加圧条件下で行うのが好ましい。重合は、固分式、半連続式、連続式の何れの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

本発明においては、とくに炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィンの立体規則性重合に適用した場合に、立体規則性指数の高い重合体を高触媒効率で製造することができる。また、従来提案の同様な固体触媒成分を用いたオレフィン重合においては、多くの場合、水素の使用によつてメルトインデックスの大きい重合体を得ようとするとき立体規則性が少なからず低下する傾向にあつたが、本発明を採用すれば、この傾向を低減させることも可能である。さらに高活性であることに關連して、単位固体触媒成分当りの重合体収量が、同一の立体規則性指数の重合体を得る水準において従来提案のものより優れているので、重合体中の触媒残渣、とくにハロゲン含有量を低減させることができ、触媒除去操作の省略が可能であることは勿論のこと、成形に際し金型の発錆傾向を顯著に抑えることができる。

またスラリー重合や気相重合においては、憎も微粉末が凝集して生成した如き顆粒状重合体又はほぼ球状重合体を生成させることができ、このような顆粒状又は球状の重合体は流動性もよく、用途によつてはペレット化せずに用いることも可能である。

次に実施例によつて、さらに詳細に説明する。  
実施例 1

## 〔触媒成分(A)の調製〕

無水塩化マグネシウム4.76g (50mmol)、デカン25mlおよび2-エチルヘキシルアルコール23.2ml (150mmol)を、120℃で2時間加熱反応を行い均一溶液とした後、安息香酸エチル2.3ml (15.6mmol)を添加する。この均一溶液を-20℃に保持し、これに四塩化チタン100ml (910mmol)を1時間にわたり滴下する。

これを90℃で2時間攪拌下に保持した後、固体部分を濾過によって採取し、これを100mlの四塩化チタンに再び懸濁させ、90℃で2時間の加熱反応を行った後、濾過により固体物質を採取し、洗液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなる迄精製ヘキサンで充分洗浄乾燥し、触媒成分(A)を得る。該成分は原子換算でチタン2.8重量%、塩素56.0重量%、マグネシウム16.0重量%および安息香酸エチル13.2重量%を含む。

## 〔重合〕

内容積2ℓのオートクレーブに精製ヘキサン750mlを装入し、室温プロピレン雰囲気下でトリイソブチルアルミニウム1.67mmol、エチルアルミニウムセスキクロリド0.833mmol、p-トルイル酸メチル0.5mmolを装入し、5分後に前記触媒成分(A)をチタン原子換算で0.015mmol装入した。水素400mlを導入した後、70℃に昇温し2時間のプロピレン重合を行った。重合中の圧力は7kg/cm<sup>2</sup>に保った。

重合終了後、生成重合体を含むスラリーを濾過し、白色粉末状重合体と液相部に分離した。乾燥後の白色粉末状重合体の収量は236.8gであり、沸とうn-ヘプタンによる抽出率は98.3%、M.I.は2.0、その見掛け密度は0.37g/mlであった。一方、液相部の濃縮により溶媒可溶性重合体2.9gを得た。したがって、活性は16000g-PP/mol-Tiであり、I.I.は97.1%であった。

## 実施例 2

無水塩化マグネシウム4.76g、2-エチルヘキシルアルコール23.2mlおよびデカン25mlを120℃で2時間加熱反応を行い均一溶液とし、さらに安息香酸エチル2.3mlを添加する。この均一溶液を-20℃に冷却した200mlの四塩化チタン中に1時間にわたり攪拌下滴下する。

これを90℃で2時間攪拌下に保持した後、固体部分を濾過によって採取し、これを100mlの四塩

化チタンに再び懸濁させ、90℃で2時間の加熱反応を行った後、濾過により固体物質を採取し、洗液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなる迄精製ヘキサンで充分洗浄乾燥し、触媒成分(A)を得る。該成分は原子換算でチタン3.8重量%、塩素56重量%、マグネシウム17重量%および安息香酸エチル14.1重量%を含む。

重合は水素添加量を500mlに変えた他は実施例1と同様に行った。重合結果は表1に示した。

## 10 実施例 3

無水塩化マグネシウム4.76g、2-エチルヘキシルアルコール19.4ml、安息香酸エチル2.3mlおよびデカン2.5mlを120℃で2時間加熱反応を行い、均一溶液とした後冷却する。この均一溶液を-20℃に冷却した200mlの四塩化チタン中に1時間にわたって攪拌下滴下する。

以下実施例2と同様な操作により、触媒成分〔A〕を合成した。該触媒成分は、原子換算でチタン4.4重量%、塩素59.0重量%、マグネシウム18.0重量%、安息香酸エチル13.7重量%を含む。

## 〔重合〕

内容積2ℓのオートクレーブに精製ヘキサン750mlを装入し、室温プロピレン雰囲気下でトリエチルアルミニウム3.75mmol、p-トルイル酸メチル1.25mmolを装入し、5分後に前記触媒成分(A)をチタン原子換算で0.0225mmol装入した。水素500mlを導入した後、60℃に昇温し、2時間のプロピレン重合を行った。重合中の圧力は7kg/cm<sup>2</sup>に保った。重合結果については表1に示す。

## 実施例 4

実施例3の触媒成分(A)を用い、重合に用いる水素の添加量を1ℓに変えた以外は実施例3と同様に行った。重合結果は表1に示した。

## 35 実施例 5

無水塩化マグネシウム4.76g、2-エチルヘキシルアルコール23.2mlおよびデカン25mlを120℃で2時間加熱反応を行い、均一溶液とする。これを安息香酸エチル2.3mlを含む80℃に保持した200mlの四塩化チタン均一溶液中に1時間にわたり滴下する。

この滴下により黄色の懸濁液となる。以下、実施例2と同様な操作により触媒成分(A)を合成した。該触媒成分は、原子換算でチタン3.7重量%、

(11)

特公 招 63-54004

21

塩素60.0重量%、マグネシウム18.0重量%、安息香酸エチル12.3重量%を含む。重合は実施例 3 と同様に行つた。結果を表 1 に示す。

#### 実施例 6

##### 〔触媒成分(A)の調製〕

エチルブチルマグネシウム50mmolを含むデカン溶液83.6mlと2-エチルヘキサノール15.4mlとを80℃、2時間の加熱反応を行い、2-エチルヘキソキシマグネシウムの均一溶液としてからこの溶液に安息香酸エチル2.3mlを加え十分な均一溶液とした後、これを-20℃に保持した200mlの四塩化チタン中に攪拌下1時間にわたり滴下した。以下実施例 2 と同様な操作により触媒成分(A)を合成した。

##### 〔重合〕

p-トリル酸メチルを安息香酸エチルに置えた以外は、実施例 3 の重合条件と同様に行つたところ、活性は14000 g-PP/mmol-Ti、I.I.は93.8%であつた。

#### 実施例 7

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OMgCl 5.25 g、2-エチルヘキシルアルコール7.7ml及びデカン50mlを室温にて混合することにより得る均一溶液に安息香酸エチル2.3mlを加える。この均一溶液を-20℃に保持した200mlの四塩化チタン中に1時間にわたって滴下する。

以下実施例 2 と同様な操作により、触媒成分(A)を合成し、実施例 2 と同様にしてプロピレン重合を行つた。重合結果は表 1 に示した。

#### 実施例 8

Mg金属1.22 g、メタノール4.0ml、2-エチルヘキサノール23.3ml、ついで安息香酸エチル2.3ml及びデカン50mlに塩化水素存在下で65℃、4時間の加熱反応を施し、均一溶液とした。

以下、実施例 2 と同様にして、触媒成分(A)を合成し、実施例 2 と同様にしてプロピレン重合を行つた。重合結果は表 1 に示した。

#### 実施例 9

50mmolのブチルマグネシウムクロリドと四塩化ケイ素の反応によつて生成した固体物質、デカン25mlおよび2-エチルヘキシルアルコール23.4mlを120℃で2時間加熱反応を行い均一溶液とし

22

た後、冷却し塩化ベンゾイル1.8mlを添加する。以下、実施例 2 と同様な操作により触媒成分(A)を合成し、実施例 2 と同様にしてプロピレン重合を行つた。重合結果は表 1 に示した。

#### 5 実施例 10

ジエトキシマグネシウム5.73 g、2-エチルヘキシルアルコール23.4ml及びデカン50mlを塩化水素存在下130℃、3時間加熱反応を行う事により均一溶液とした後、安息香酸エチル2.3mlを加える。

以下、実施例 2 と同様な操作により触媒成分(A)を合成し、実施例 2 と同様にしてプロピレン重合を行つた。結果は表 1 に示した。

#### 実施例 11

15 塩化マグネシウム4.76 g及び2-エチルヘキシルアルコール30.9mlを攪拌下、130℃ 2時間反応を行う事により均一溶液とし、これに安息香酸エチルを2.3ml添加し、さらにこの温度で1時間攪拌下におく。この溶液を0℃に冷却した200mlの四塩化チタン中に1時間にわたり攪拌下滴下する。以下、実施例 2 と同様な操作により触媒成分(A)を得た。重合は、実施例 2 と同様に行つた。結果を表 1 に示す。

#### 実施例 12

25 無水塩化マグネシウム4.76 g、デカン15mlおよび2-エチルヘキシルアルコール18.1mlを120℃で2時間加熱反応を行い均一溶液とした後、安息香酸エチル0.84mlを添加し、120℃、1時間の攪拌下保持した後室温迄冷却する。この溶液を0℃に保持した四塩化チタン200ml中に投入し、その温度に1時間保つた後、冷却を解き1時間かけて20℃に徐々に昇温し、その後30分間で80℃迄昇温し、安息香酸エチル2.23mlを添加し、攪拌下その温度に2時間保持する。この懸濁液中の固体部分を濾過により採取し、これを100mlの四塩化チタンに再び懸濁させ、攪拌下90℃に2時間保つ。以下実施例 2 と同様な操作により触媒成分(A)を得る。該成分は原子換算でチタン3.3重量%、塩素67.0重量%、マグネシウム16.0重量%および安息香酸エチル14.4重量%を含有する。重合は実施例 2 と同様にして行つた。結果を表 1 に示す。

(12)

特公 昭 63-54004

23

24

表

1

実施例	白色粉末状重合体				溶媒可溶性重合体 〔g〕	活性 〔g-PP/ mmol-Ti〕	II 〔%〕	ポリマー 中のCl 〔ppm〕
	収量 〔g〕	n-ヘプタン 抽出残率〔%〕	MI	見掛け密度 〔g/ml〕				
2	321.1	97.9	3.6	0.34	3.3	21600	96.9	50
3	346.5	96.7	4.5	0.39	4.9	15600	96.3	55
4	333.2	96.5	23.1	0.40	4.6	15000	94.1	55
5	366.8	96.1	4.4	0.34	4.3	16500	94.9	50
7	258.5	97.4	4.4	0.35	3.7	17500	98.0	65
8	290.1	97.4	3.2	0.38	3.8	19600	96.1	65
9	276.5	97.9	6.3	0.34	3.4	18700	96.7	65
10	253.6	97.6	4.0	0.37	3.3	17100	96.3	70
11	293.1	98.0	7.1	0.36	4.0	19800	94.7	60
12	315.0	98.4	6.4	0.44	2.6	21000	97.6	55

## 実施例 13

無水塩化マグネシウム4.76g、デカン15mlおよび2-エチルヘキシルアルコール19.3mlを120℃で2時間加熱反応を行い均一溶液とした後、塩化ベンゾイル1.8mlを添加し120℃1時間攪拌下保持した後、室温迄冷却する。この溶液を0℃に保持した四塩化チタン200ml中に投入する。以下実施例2と同様な操作により触媒成分(A)を合成した。該成分は原子換算でチタン58重量%、塩素55.0重量%、マグネシウム16.0重量%、安息香酸2-エチルヘキシル14.5重量%を含む。

## 〔重合〕

内容積3ℓのオートクレーブに精製ヘキサン1500mlを装入し、室温で窒素雰囲気下、トリエチルアルミニウム1.0mmol、エチルアルミニウムセスキクロリド0.5mmol及び前記触媒成分(A)をチタン原子換算で0.03mmol投入し密閉系とした後昇温する。60℃で水素4.0kg/cd導入した後エチレンを導入し、系を70℃の一定温度にし、全圧を8.0kg/cdに保つ。エチレン導入後2時間経過した所で系を冷却し反応を終了する。

重合終了後、生成重合体を含むスラリーを濾過し白色粉末状重合体を取り出す。乾燥後の白色粉末状重合体の収量は429.3gであり、その見掛け密度は0.35g/ml、MIは1.7、粒度分布は非常に良好であり、250μm～105μmの粒徑をもつ粉末体は全体の93.4%であった。したがって活性は14300g/mMTiである。

## 実施例 14

## 〔触媒成分(A)の調製〕

無水塩化マグネシウム4.76g (50mmol)、デカン25mlおよび2-エチルヘキシルアルコール23.2ml (150mmol)を120℃で2時間加熱反応を行ない均一溶液とした後、安息香酸エチル1.5ml (10.5mmol)を添加し、更に1時間同温度で加熱反応を行なった後、室温に冷却する。このMgCl<sub>2</sub>を含む均一溶液を-20℃に保持した200mlの四塩化チタン中に1時間に渡り攪拌下滴下し、滴下後1時間同温度に保つ。その後1時間掛けて20℃に徐々に昇温し80℃で1.8mlの安息香酸エチルを添加し同温度で2時間の加熱反応を行なう。反応終了後反応液中の固体部を濾過によつて採取し、該固体部を200mlの四塩化チタンに再懸濁し、60℃で2時間の加熱反応を行なう。反応終了後濾過により固体部を四塩化チタン溶液から分離し、洗液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなる迄精製ヘキサンで充分洗浄する事に依り触媒成分(A)を調製する。

該成分は原子換算でチタン3.5重量%、塩素58.0重量%、マグネシウム18.0重量%および安息香酸エチル14.6重量%を含有していた。

## 〔重合〕

内容積2ℓのオートクレーブに精製ヘキサン750mlを装入し、室温でプロピレン雰囲気下でトリエチルアルミニウム1.0mmol、エチルアルミニウムセスキクロリド0.5mmol、p-トルイル酸

(13)

特公 昭 63-54004

25

メチル0.3mmolを装入し、5分後に前記触媒成分(A)をチタン原子換算で0.015mmol装入した。オートクレーブを密閉した後60℃に昇温し、500mlの水素を添加、更にプロピレン-エチレン混合ガス(プロピレン93.5mol%、エチレン6.5mol%)にて3.5kg/cm<sup>2</sup>に加圧した。重合は80℃2時間とし、重合中の圧力は混合ガスの供給にて3.5kg/cm<sup>2</sup>に保った。

重合終了後、生成重合体を含むスラリーを濾過し、白色顆粒状重合体と液相部に分離した。乾燥後の白色顆粒状重合体の収量は343.9gであり、M.I.は7.9g/10分、見掛け密度は0.37g/ml、エチレン含有量は4.5mol%、融点は135℃であった。一方液相部の濃縮により溶媒可溶性重合体20.7gを得た。従って活性は24300g-pp/molTi、ポリマー収率は94.3%であった。

## 実施例 15

内容積2ℓのオートクレーブに窒素雰囲気下精製ヘキサン1ℓを装入し、55℃に昇温した。同温度にてトリエチルアルミニウム1.0mmol、実施例12記載の触媒成分(A)をチタン原子換算で0.02mmolを装入後、オートクレーブを密閉し70℃に昇温しつつ水素にて0.6kg/cm<sup>2</sup>迄昇圧後更にエチレン-ブテン-1混合ガス(エチレン93.2mol%、ブテン-1 6.8mol)をフィードし全圧を3kg/cm<sup>2</sup>とした。重合は70℃2時間とし圧力は混合ガスを供給する事で3kg/cm<sup>2</sup>に保った。

重合終了後、生成重合体を含むスラリーを濾過し白色顆粒状重合体と液相部に分離した。乾燥後の白色顆粒状重合体の収量は251.4g、密度は0.930、見掛け密度は0.38g/mlで又M.I.は1.7g/10分であった。顆粒状重合体の粒度分布は非良に良好で105~177ミクロンのパウダーが全体の87.3重量%であった。一方液相部の濃縮により0.5gの溶媒可溶性重合体を得た。従って、活性は

26

129.00g-PE/mmol-Tiポリマー収率は97.5%であった。

## 実施例 16~21

## 〔触媒成分(A)の調製〕

実施例12記載の触媒成分(A)の調製に於いて、MgCl<sub>2</sub>の均一溶液に添加する0.84mlの安息香酸エチルを表2に記載の化合物及び量に変更し、更に、その後の安息香酸エチルの添加も行わない調製法に変更した以外は実施例12記載の方法に従い触媒成分(A)を調製した。触媒組成を表2に示した。

尚、実施例17に於いてのみMgCl<sub>2</sub>の均一溶液に無活性水素を有しない電子供与体(この場合アセトン)を添加後の反応条件を、50℃、1時間に変更した(実施例12では120℃、1時間)。

## 〔重合〕

実施例13と同様の方法に依りエチレン重合を行なった。結果を表3に示す。

表 2

実施 例番 号	活性水素を 有しない電 子供与体	添加量	触媒組成(重量%)		
			Ti	Cl	Mg
16	ベンゾフェ ノン	1.46g	4.2	63	19
17	アセトン	0.56ml	5.8	63	18
18	マレイン酸 無水物	1.47g	4.5	63	19
19	無水酢酸	1.41ml	4.1	63	18
20	亜リン酸エ チル	2.59ml	3.9	63	18
21	炭酸エチレ ン	1.82ml	4.3	61	19

Claims:

1. In a process for producing a polymer or copolymer of an olefin which comprises polymerizing or copolymerizing the olefin or olefins in the presence of a catalyst composed of (A) a solid titanium catalyst component containing magnesium, titanium, halogen and an electron donor and derived from a magnesium compound in the liquid state, a titanium compound in the liquid state and the electron donor, (B) an organoaluminum compound catalyst component, and (C) an organic acid esters catalyst component:  
the improvement wherein (I) said catalyst component (A) is (i) the product of reaction of (a) a magnesium compound in the liquid state having no reducing ability with (b) a titanium compound in the liquid state in the presence of an electron donor having no active hydrogen, said magnesium compound (a) being a liquid magnesium compound or a solution of a magnesium compound in a hydrocarbon solvent or being obtained by contacting the magnesium compound with at least one electron donor, or (ii) the product of reaction of the magnesium compound (a) with the titanium compound (b) in the absence of the electron donor having no active hydrogen atom followed by treatment with the electron donor having no active hydrogen atom, the titanium compound (b) being present in such an amount that the solid titanium catalyst component (A) is formed and precipitated and is at least 1 mole per mole of the magnesium compound (a), and (II) the mole ratio of the compound (a) to the compound (b), in the catalyst component (A), calculated as metal atoms, is 2-100.
2. The process of claim 1 wherein said solid (b) titanium compound in the liquid state is halogen-containing titanium compound in the liquid state.
3. The process of claim 1 wherein said (a) magnesium compound is formed in the liquid by the liquid substrate selected from the group consisting of hydrocarbon solvent, magnesium solvent soluble electron donor and mixtures thereof
4. The process of claim 3 wherein said electron donor is selected from the group consisting of alcohols, organic carboxylic acids, aldehydes, amines and mixtures thereof
5. The process of claim 1 wherein the electron donor having no active hydrogen is pre-mixed with the (a) and/or (b)
6. The process of claim 1 wherein the electron donor having no active hydrogen is organic carboxylic acids.
7. The process of claim 1 wherein the mole ratio of the electron donor to the titanium atom in the solid titanium catalyst component (A) is from about 0.2 to about 10.

Description

This invention relates to an improved process for producing olefin polymers (sometimes used to denote both homopolymers and copolymers of olefins) by polymerizing (sometimes used to denote both homopolymerization and copolymerization) using a specified catalyst.

The process of this invention can be used favorably in polymerizing alpha-olefins having 2 to 8 carbon atoms, and can afford highly stereospecific polymers when applied, for example, to the polymerization of alphaolefins having at least 3 carbon atoms. Even when the melt index of such a polymer is adjusted to the desired value by using a molecular weight controlling agent such as hydrogen, the stereospecificity of the polymer shows little or no decrease. Furthermore, when the process of this invention is carried out by the slurry polymerization method or gaseous phase polymerization method, a granular or spherical

polymer having good flowability can be produced with excellent catalytic activity and a good reproducibility of quality.

More specifically, this invention pertains to a process for producing a polymer or copolymer of an olefin, for example an alpha-olefin having 2 to 8 carbon atoms, which comprises polymerizing or copolymerizing the olefin or olefins with or without up to about 5 mole% of a diolefin in the presence of a catalyst composed of

(A) a solid titanium catalyst component containing magnesium, titanium, halogen and an electron donor and derived from a magnesium compound in the liquid state, a halogen-containing titanium compound in the liquid state and the electron donor, and

(B) an organometallic compound of a metal selected from the group consisting of metals of Groups I to III of the periodic table; characterized in that

(I) said catalyst component (A) is the product of reaction of (a) a magnesium compound in the liquid state having no reducing ability with (b) a titanium compound in the liquid state in the presence of an electron donor having no active hydrogen, said magnesium compound (a) being a liquid magnesium compound or a solution of a magnesium compound in a hydrocarbon solvent, or being obtained by contacting the magnesium compound with at least one electron donor selected from the group consisting of alcohols, organic carboxylic acids, aldehydes, amines and mixtures thereof, or the product of reaction of the magnesium compound (a) with the titanium compound (b) in the absence of the electron donor having no active hydrogen atom followed by treatment with the electron donor having no active hydrogen, and

(II) the mole ratio of the compound (a) to the compound (b), calculated as metal atoms, is at least about 2.

Numerous suggestions have been known about the polymerization of olefins using a solid titanium catalyst component containing magnesium, titanium, halogen and an electron donor. Polymerization of alpha-olefins having at least 3 carbon atoms using this catalyst component can give highly stereospecific polymers with high catalytic activity.

It has been desired however to improve stereospecificity and catalytic activity, and also to provide polymer particles of such good flowability as to require no pelletization with a good reproducibility of quality. When it is desired to obtain a polymer of a high melt index using a molecular weight controlling agent such as hydrogen, the stereospecificity of the resulting polymer is inevitably reduced. Thus, it has been desired to develop means for advantageously avoiding such a problem. The solid titanium catalyst component varies greatly in properties depending upon the method of its preparation, and many different suggestions have been made about a combination of starting ingredients, the sequence of reacting these ingredients, means of performing such reactions, etc.

Conventionally, the solid titanium catalyst component has been prepared by reacting a magnesium compound, an electron donor and a titanium compound optionally together with auxiliary agents such as an organoaluminum compound and a silicon compound in different combinations by different means. In most of the prior suggestions, the magnesium compound is used as a solid, and as an exception, Grignard compounds in liquid state which are magnesium compounds having reducing ability are used.

One prior suggestion of producing a solid titanium catalyst component containing magnesium, titanium, halogen and an electron donor and derived from a magnesium compound in the liquid state, a titanium compound in the liquid state and the electron donor is disclosed in Japanese Laid-Open Patent Publication No. 40293/79 (published Mar. 29, 1979). This prior method utilizes the fact that a compound of the formula  $Ti(OR@2)_4$  wherein  $R@2$  is  $C_1 - C_{10}$  alkyl, aryl or cycloalkyl well dissolves a compound of the formula  $Mg(OR@1)_2 \cdot nX_n$  wherein  $R@1$  is  $C_1 - C_{10}$  alkyl, aryl or cycloalkyl,  $X$  is halogen, and  $0$ . The solid titanium catalyst component is prepared in accordance with this prior method by forming a homogenous solution of the aforesaid three compounds, subjecting the solution to a precipitating treatment to form a solid composition containing magnesium, titanium, halogen and the electron donor, and contacting the resulting solid composition with a

titanium compound in the liquid state. According to this method, the precipitating treatment can be performed by lowering the temperature of the solution; or by adding to the solution a non-solvent for a solid component to be precipitated; or by adding a precipitating agent such as a halogen compound of silicon or tin to the solution. All the working examples in this prior Patent Publication show only an embodiment of adding the precipitating agent. It is still desired to improve the stereospecificity of a polymer obtained by polymerizing an olefin using the solid titanium catalyst component prepared by this prior method, and also the catalytic activity of the catalyst component obtained by this method. When an attempt is made to produce a polymer of a high melt index by polymerizing an olefin in the presence of a molecular weight controlling agent such as hydrogen using the solid titanium catalyst component obtained by this prior method, the stereospecificity of the polymer and the catalytic activity of the catalyst component are reduced to unnegligible degrees. The prior suggestions also suffer from the disadvantage that before contact with the titanium compound in liquid state, a means of precipitating the solid composition is required.

Another prior suggestion was made in Japanese Laid-Open Patent Publication No. 66392/79 (published May 28, 1979) which discloses the utilization of a solid titanium catalyst component obtained by reacting a hydrocarbonsoluble organomagnesium compound which has reducing ability and a titanium compound and/or a vanadium compound containing at least one halogen atom. According to this suggestion, the solid titanium catalyst component can be formed by directly reacting the organomagnesium compound in the liquid state with the titanium compound in the liquid state. Further improvement is desired in regard to this solid titanium catalyst component as in the prior suggestion described above. This prior method has also been found to suffer from the defect that in polymerization in the presence of a molecular weight controlling agent, there is a substantial reduction in stereospecificity and catalytic activity.

Japanese Laid-Open Patent Publication No. 131887/75 (published Oct. 18, 1975) discloses a method for preparing a solid titanium catalyst component containing magnesium, titanium, halogen and an electron donor which is characterized by coprecipitation from a solution of a titanium tetrahalide/ether complex and a magnesium halide/ether complex. The use of the resulting solid titanium catalyst component, however, has the same disadvantages as in the other prior suggestions discussed hereinabove, and further improvement is desired.

The present inventors have made investigations about the development of an excellent catalyst for polymerization of olefins which can achieve high stereo-specificity and catalytic activity that do not substantially decrease in the presence of a molecular weight controlling agent, and which can be prepared without a special precipitating means and can be used without the disadvantages and difficulties that are encountered by the prior techniques in using a solid titanium catalyst component containing magnesium, titanium, halogen and an electron donor and derived from a magnesium compound in the liquid state, a titanium compound in the liquid state and the electron donor.

These investigations have led to the discovery that a solid titanium catalyst component prepared by directly reacting (a) a magnesium compound in the liquid state having no reducing ability which is a liquid magnesium compound or a solution of a magnesium compound in a hydrocarbon, or is prepared by contacting the magnesium compound with at least one electron donor selected from the group consisting of alcohols, organic carboxylic acids, aldehydes, amines and mixtures thereof, with (b) a halogen-containing titanium compound in the liquid state in the presence of an electron donor having no active hydrogen such as an organic acid ester, or by performing the above reaction in the absence of the electron donor and then treating the product with the electron donor can achieve the further improvements desired in the prior art and thus overcome the troubles associated with the prior suggestions.

It has specifically been found that the titanium catalyst component having superior properties can be easily prepared, without the need to perform any special precipitating means, by contacting a magnesium compound having no reducing ability and rendered liquid by treating a magnesium compound with a liquid medium selected from the group consisting of hydrocarbon solvents, electron donors soluble in the magnesium compound and mixtures thereof, directly with a titanium compound in the liquid state, such as liquid



tetravalent titanium compound containing halogen (e.g., titanium tetrachloride) or a solution of a titanium compound in a suitable solvent, to form a solid reaction product, the reaction being carried out in the presence of an electron donor having no active hydrogen, or in the absence of the electron donor but followed by contacting of the reaction product with the electron donor.

It is an object of this invention therefore to provide an improved process for producing a polymer or copolymer of an olefin.

Another object of this invention is to provide a solid titanium catalyst component for use in the aforesaid improved process, and a process for producing such a catalyst component.

These and other objects and advantages of this invention will become more apparent from the following description.

The solid titanium catalyst component used in this invention is the reaction product obtained by directly reacting (a) a magnesium compound in the liquid state having no reducing ability with (b) a titanium compound in the liquid state. The reaction product is obtained by performing the above reaction in the presence of an electron donor having no active hydrogen, or by performing the reaction in the absence of the electron donor and then treating the product with the electron donor. The magnesium compound (a) is obtained by contacting a magnesium compound with at least one electron donor selected from the group consisting of alcohols, organic carboxylic acids, aldehydes, amines and mixtures thereof.

In addition to the above requirement, the solid titanium catalyst component in accordance with this invention must have an (a)/(b) mole ratio, calculated as metal atoms, of at least about 2, preferably from 2 to 1000. If no consideration is given to economy, this mole ratio may be as high as is desired.

The magnesium compound having no reducing ability, which is used in the preparation of the solid titanium catalyst component, i.e. a magnesium compound free from a magnesium-carbon linkage or a magnesium-hydrogen linkage, may be the one derived from a magnesium compound having reducing ability.

Examples of the magnesium compound having no reducing ability are magnesium halides such as magnesium chloride, magnesium bromide, magnesium iodide and magnesium fluoride; alkoxy magnesium halides such as methoxy magnesium chloride, ethoxy magnesium chloride, isopropoxy magnesium chloride, butoxy magnesium chloride, and octoxy magnesium chloride; aryloxy magnesium halides such as phenoxy magnesium chloride and methylphenoxy magnesium chloride; alkoxy magnesiums such as ethoxy magnesium, isopropoxy magnesium, butoxy magnesium and octoxy magnesium; aryloxy magnesiums such as phenoxy magnesium and dimethylphenoxy magnesium; and magnesium salts of carboxylic acids such as magnesium laurate and magnesium stearate. The magnesium compounds may be in the form of complexes with other metals or mixtures with other metal compounds. Or two or more of these magnesium compounds may be used as mixtures. Preferred magnesium compounds are the halogen-containing magnesium compounds, above all magnesium chloride, alkoxy magnesium chlorides, preferably those having C1 - C10 alkoxy, and aryloxy magnesium chlorides, preferably those having C6 - C20 aryloxy.

The magnesium compound (a) in the liquid state having no reducing ability may be a liquid magnesium compound or a solution of a magnesium compound in a hydrocarbon solvent. Or it can be formed by contacting the aforesaid magnesium compound with at least one electron donor selected from the group consisting of alcohols, organic carboxylic acids, aldehydes, amines and mixtures thereof in the presence or absence of a hydrocarbon solvent capable of dissolving the magnesium compound. The embodiment of contacting with the specified electron donor is preferred.

Examples of the hydrocarbon solvent used for this purpose include aliphatic hydrocarbons such as pentane, hexane, heptane, octane, decane, dodecane, tetradecane and kerosene; alicyclic hydrocarbons such as cyclopentane, methyl cyclopentane,

cyclohexane, methyl cyclohexane, cyclooctane and cyclohexene; aromatic hydrocarbons such as benzene, toluene, xylene, ethylbenzene, cumene and cymene; and halogenated hydrocarbons such as dichloroethane, dichloropropane, trichloroethylene, carbon tetrachloride and chlorobenzene.

A solution of the magnesium compound in such a hydrocarbon solvent can be prepared, for example, by simply mixing both; mixing both and heating the mixture; or by mixing them in the presence of an electron donor soluble in the magnesium compound which is selected from the group consisting of alcohols, aldehydes, amines, carboxylic acids and mixtures thereof or a mixture of it with another electron donor (to be described), and optionally heating the mixture. The method of preparation, however, differs depending upon the types of the magnesium compound and the solvent. In the case of dissolving a halogen-containing magnesium compound in a hydrocarbon solvent using an alcohol as a donor electron, the alcohol may be used in an amount of at least about 0.5 mole, preferably about 0.5 to about 20 moles, especially preferably about 1.0 to about 12 moles, per mole of the halogen-containing magnesium compound, although the amount differs depending upon the type or amount of the hydrocarbon solvent, the type of the magnesium compound, etc. When an aliphatic hydrocarbon or an alicyclic hydrocarbon is used as the hydrocarbon solvent, alcohols are used in the aforesaid amount, but if among these alcohols, alcohols having at least 6 carbon atoms are used in an amount of at least 0.5 mole, preferably at least 1.0 moles, per mole of the halogen-containing magnesium compound, the halogen-containing magnesium compound can be solubilized, and a catalyst component having high catalytic activity can be obtained, by using the alcohols in a small total amount. Thus, this embodiment is preferred. If in this case only alcohols having 5 or less carbon atoms are used, the total amount of the alcohols should be at least about 15 moles per mole of the halogen-containing magnesium compound, and the resulting catalyst component has lower catalytic activity than in the case of using the alcohols in the aforesaid manner. On the other hand, if an aromatic hydrocarbon is used as the hydrocarbon solvent, the halogen-containing magnesium compound can be solubilized by using the alcohols in an amount of about 1 to about 20 moles, preferably about 1.5 to about 12 moles, irrespective of the types of the alcohols.

Contacting of the halogen-containing magnesium compound with the alcohol is preferably carried out in a hydrocarbon medium. The contacting is carried out at room temperature or at higher temperatures, for example at least about 65 DEG C., preferably about 80 DEG to 300 DEG C., more preferably about 100 DEG to about 200 DEG C., depending upon the types of the magnesium compound and alcohol, for a period of about 15 minutes to about 5 hours, preferably about 30 minutes to about 2 hours.

Examples of preferred alcohols having at least 6 carbon atoms, preferably 6 to 20 carbon atoms, as the electron donor used to form (a) the magnesium compound in the liquid state include aliphatic alcohols such as 2-methylpentanol, 2-ethylbutanol, n-heptanol, n-octanol, 2-ethylhexanol, decanol, dodecanol, tetradecyl alcohol, undecanol, oleyl alcohol and stearyl alcohol; alicyclic alcohols such as cyclohexanol and methyl cyclohexanol; and aromatic alcohols such as benzyl alcohol, methylbenzyl alcohol, isopropylbenzyl alcohol, alpha-methylbenzyl alcohol and alpha, alpha-dimethylbenzyl alcohol. Other examples include alcohols having not more than 5 carbon atoms such as methanol, ethanol, propanol, butanol, ethylene glycol and methyl carbitol.

Suitable carboxylic acids used for the formation of the magnesium compound (a) are organic carboxylic acids having at least 7, preferably 7 to 20, carbon atoms, such as caprylic acid, 2-ethylhexanoic acid, undecylenic acid, undecanoic acid, nonylic acid and octanoic acid.

Suitable aldehydes for use in the formation of the magnesium compound (a) are aldehydes having at least 7, preferably 7 to 18, carbon atoms, such as capric aldehyde, 2-ethylhexyl aldehyde, caprylaldehyde and undecylic aldehyde. Suitable amines for use in preparing the magnesium compound (a) are amines having at least 6, preferably 6 to 18, carbon atoms, such as heptylamine, octylamine, nonylamine, decylamine, laurylamine, indecylamine and 2-ethylhexylamine.

Suitable amounts of these carboxylic acids, aldehydes or amines and suitable

temperatures of use are substantially the same as those described hereinabove with regard to the alcohols. Alcohols are especially preferred as the electron donor for use in forming the magnesium compound (a) in the liquid state.

Examples of other electron donors which can be used together with the aforesaid magnesium compound—soluble electron donors include organic acid esters, organic acid halides, organic acid anhydrides, ethers, ketones, tertiary amines, phosphite esters, phosphate esters, phosphoric amide, carboxylic amides and nitriles. Specific examples are those exemplified hereinbelow as electron donors having no active hydrogen used in preparing the catalyst of this invention.

The magnesium compound (a) in the liquid state can also be prepared by using magnesium metal or magnesium compound convertible to the aforesaid magnesium compound, and dissolving it in the aforesaid donor or donors and the hydrocarbon solvent while converting it into the aforesaid magnesium compound. For example, this can be achieved by dissolving or suspending a magnesium compound containing alkyl, alkoxy, aryloxy, acyl, amino, hydroxyl, etc., magnesium oxide, magnesium metal, etc. in a hydrocarbon solvent in which the aforesaid alcohol, amine, aldehyde or carboxylic acid is dissolved, and converting it into a halogen-containing magnesium compound having no reducing ability while halogenating it with a halogenating agent such as a hydrogen halide, a silicon halide and halogen. Alternatively, it is possible to treat a magnesium compound having reducing ability, such as Grignard reagents, dialkyl magnesiums, magnesium halides and complexes of these with other organometallic compounds, e.g.  $M.\alpha.\beta.$ ,  $R@1p R@2q Xr Ys$  [wherein M represents aluminum, zinc, boron or beryllium;  $R@1$  and  $R@2$  are hydrocarbon groups; X and Y represent groups of the formulae  $OR@3$ ,  $OSiR@4 R@5 R@6$ ,  $NR@7 R@8$  and  $SR@9$ ;  $R@3$ ,  $R@4$ ,  $R@5$ ,  $R@6$ ,  $R@7$  and  $R@8$  are hydrogen or hydrocarbon groups;  $R@9$  is a hydrocarbon group;  $\alpha.$ ,  $\beta.$   $> 0$ ; p, q, r, s  $\geq 0$ ; m is the atomic valency of M: provided that  $\beta./\alpha. \geq 0.5$ ,  $p+q+r+s=m.\alpha.+2.\beta.$ , and  $0.\leq (r+s)/(\alpha.+ \beta.) < 1.0$ ; the hydrocarbon group above is preferably selected from alkyl groups having 1 to 10 carbon atoms, or aryl groups having 6 to 20 carbon atoms] with a compound capable of destroying the reducing ability of the magnesium compound, such as an alcohol, ketone, ester, ether, acid halide, silanol or siloxane to convert it into a magnesium having no reducing ability which can be used in the present invention.

<#s> The use of the magnesium having no reducing ability (a) is essential in the present invention, but this does not preclude the use of a magnesium compound having reducing ability in combination. In many cases, it is not desirable to use a large amount of the compound having reducing ability together.

A solution of the magnesium compound (a) in the liquid state in an electron donor may also be used. Electron donors suitable for this purpose are selected from alcohols, amines, aldehydes, carboxylic acids and mixtures thereof which are exemplified hereinabove. Alcohols are especially preferred. The amounts of the ingredients and the dissolving temperature used for preparing such a solution are the same as in the case of forming the magnesium compound having no reducing ability (a) by dissolving a magnesium compound in a hydrocarbon solvent while contacting it with an electron donor selected from the group consisting of alcohols, organic carboxylic acids, aldehydes, amines and mixtures thereof.

Generally, however, the dissolving temperature is preferably maintained at a relatively high level, and the reactants are preferably dissolved in a hydrocarbon solvent.

Examples of the titanium compound in the liquid state (b) to be directly reacted with the magnesium compound (a) in preparing the solid titanium catalyst component are tetravalent titanium compounds of the formula  $Ti(OR)g X4-g$  wherein R represents a hydrocarbon group, X represents a halogen atom and g is a number represented by  $0.\leq g < 4$ , preferably  $0.\leq g.\leq 3.5$ , more preferably  $0.\leq g.\leq 2$ . Examples of the group R are alkyl groups having 1 to 10 carbon atoms.

<#s> Examples of the titanium compounds (b) are titanium tetrahalides such as  $TiCl4$ ,  $TiBr4$  and  $TiI4$ ; alkoxy titanium trihalides such as  $Ti(OCH3)Cl3$ ,  $Ti(OC2H5)Cl3$ ,  $Ti(On-C4$

H<sub>9</sub>)Cl<sub>3</sub>, Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)Br<sub>3</sub> and Ti(OisoC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)Br<sub>3</sub>: alkoxy titanium dihalides such as Ti(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Ti(On-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>: trialkoxy titanium monohalides such as Ti(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl, Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Cl, Ti(On-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>Cl and Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Br: and mixtures of these with tetraalkoxy titaniums such as Ti(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> and Ti(On-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> or other compounds such as aluminum compounds and silicon compounds. Of these, the halogen-containing titanium compounds, especially titanium tetrahalides, specifically titanium tetrachloride, are preferred.

The titanium compound (b) in the liquid state may be any single liquid titanium compound of the type exemplified hereinabove, or a mixture of such titanium compounds, or a solution of a titanium compound such a titanium compound in a solvent such as a hydrocarbon.

The electron donor having no active hydrogen which is used in preparing the solid titanium catalyst component (A) in this invention may, for example, include organic acid esters, organic acid halides, organic acid anhydrides, ethers, aldehydes, ketones, tertiary amines, phosphite esters, phosphate esters, phosphoric amide, carboxylic amides, and nitriles. Specific examples are ketones having 3 to 15 carbon atoms such as acetone, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, acetophenone, benzophenone, cyclohexanone and benzoquinone; aldehydes having 2 to 15 carbon atoms such as acetaldehyde, propionaldehyde, octylaldehyde, benzaldehyde, toluanaldehyde and naphthoaldehyde; organic acid esters having 2 to 18 carbon atoms such as methyl formate, methyl acetate, ethyl acetate, vinyl acetate, propyl acetate, octyl acetate, cyclohexyl acetate, ethyl propionate, methyl butyrate, methyl valerate, methyl chloroacetate, ethyl dichloroacetate, methyl methacrylate, ethyl crotonate, ethyl cyclohexanecarboxylate, methyl benzoate, ethyl benzoate, propyl benzoate, butyl benzoate, octyl benzoate, cyclohexyl benzoate, phenyl benzoate, benzyl benzoate, methyl toluate, ethyl toluate, amyl toluate, ethyl ethylbenzoate, methyl t-butylbenzoate, methyl anisate, ethyl anisate, ethyl ethoxybenzoate, gamma.-butyrolactone, delta.-valerolactone, coumarine, phthalide and ethylene carbonate; inorganic acid esters, for example, alkyl alkoxy silanes such as ethyltriethoxysilane; acid halides having 2 to 15 carbon atoms such as acetyl chloride, benzoyl chloride, toluoyl chloride and anisoyl chloride; ethers having 2 to 20 carbon atoms such as methyl ether, ethyl ether, isopropyl ether, butyl ether, amyl ether, tetrahydrofuran, anisole and diphenyl ether; acid amides such as acetic N,N-dimethylamide, benzoic N,N-diethylamide, and toluic N,N-dimethylamide; tertiary amines such as trimethylamine, triethylamine, tributylamine, tribenzylamine and tetramethylethylenediamine; and nitriles such as acetonitrile, benzonitrile and tolunitrile.

These electron donors may be used in combination with each other. Among these electron donors, the organic acid esters, especially aromatic carboxylic acid esters, are preferred. It is not always necessary to use such an electron donor as a starting material, and it may be formed in the course of preparing the solid titanium catalyst component (A). Or they may be used in the form of adducts or complexes with other compounds.

The solid titanium catalyst component (A) in this invention can be prepared by directly contacting the magnesium compound (a) having no reducing ability in the liquid state with the titanium compound (b) in the liquid state in the presence of an electron donor having no active hydrogen, i.e. by contacting them directly with each other in the liquid state. Alternatively, it may be obtained by performing the aforesaid reaction of the compound (a) with the compound (b) in the absence of the electron donor having no active hydrogen, and then contacting the resulting product with the electron donor.

When in the first-mentioned embodiment, the compound (a) and/or (b) contains an electron donor having no active hydrogen, it is not necessary to further add the donor in contacting the compounds (a) and (b). If desired, however, an additional supply of electron donor may be fed. The electron donor having no active hydrogen may be included in the magnesium compound having no reducing ability in the liquid state (a) by adding the electron donor to the magnesium compound (a) and mixing them, or by jointly using such an electron donor in the formation of the magnesium compound (a) in the aforesaid manner.

For example, an excess of an electron donor having no active hydrogen is added to a

solution of an alkyl magnesium compound having reducing ability in a hydrocarbon to destroy the reducing ability of the magnesium compound. Or a mixture of an electron donor having no active hydrogen and an electron donor having active hydrogen is added to the aforesaid hydrocarbon solution to destroy the reducing ability of the magnesium compound. The resulting product is rendered soluble in a hydrocarbon solvent by the method described hereinabove, and may be used in this invention. Or it is possible to add a compound capable of being converted to an electron donor having no active hydrogen, and form the electron donor having no active hydrogen in situ.

The amount of the electron donor having no active hydrogen may be properly changed. For example, it is about 0.01 to about 10 moles, preferably about 0.01 to about 5 moles, more preferably about 0.1 to about 1 mole, per mole of the magnesium compound. Even if the electron donor having no active hydrogen is used in a large amount, adjustment of the amount of the titanium compound (b) may lead to a solid catalyst component of high performance. However, the use of the electron donor in the aforesaid amounts is preferred.

The titanium compound in the liquid state (b) may be a liquid titanium compound, or a solution of a titanium compound in a hydrocarbon solvent. At this time, the electron donor having no active hydrogen or a compound convertible to the electron donor in the course of the reaction may be included in the titanium compound in the liquid state. In this case, however, it is preferred to use a large amount of the titanium compound so that there is present a free titanium compound which does not form a complex with the electron donor having no active hydrogen. Specifically, it is preferred to use the titanium compound in an amount of more than 1 mole, preferably at least 5 moles, per mole of the electron donor having no active hydrogen.

The titanium compound in the liquid state (b) is used in such an amount that a solid titanium catalyst component can be formed and precipitated by directly contacting it with the magnesium compound in the liquid state (a) without performing any special precipitating treatment. The amount may be properly selected depending upon the types of the two compounds (a) and (b), the other contacting conditions, the amount of the electron donor, etc. For example, it is at least about 1 mole, usually about 5 to about 200 moles, especially about 10 moles to about 100 moles, per mole of the magnesium compound. Furthermore, the titanium compound may be used in an amount of more than about 1 mole, especially more than about 5 moles, for example about 1 to about 1000 moles, per mole of the electron donor.

The magnesium compound (a) in the liquid state having no reducing ability and the titanium compound (b) in the liquid state may be contacted with each other by any methods by which the magnesium compound solution can be directly contacted with the titanium compound in the liquid state. At this time, the shape or size of the solid titanium catalyst component may vary depending upon the contacting conditions.

One preferred method comprises mixing the magnesium compound (a) in the liquid state and the titanium compound (b) in the liquid state at a low enough temperature not to form a solid product rapidly upon their contacting, and heating the mixture to form a solid product gradually. This method easily gives a granular or spherical solid titanium catalyst component in a relatively large particle diameter. By causing a suitable amount of an electron donor having no active hydrogen to be present in the performance of this method, a granular or spherical solid titanium catalyst component having an improved particle size distribution can be obtained. Polymers obtained by slurry polymerization using such a solid titanium catalyst composition are in the form of granules or spherical particles with a good particle size distribution, and have a high bulk density and good flowability. Granules, as used herein, mean particles which look as if they were an assembly of fine particles when viewed by an enlarged photograph. Depending upon the method of preparing the solid titanium catalyst component, the granules may range from particles having a number of raised and depressed portions to nearly spherical particles.

In preparing the solid titanium catalyst component by directly reacting the compounds (a) and (b), the contacting temperature is, for example, about  $-70^{\circ}\text{C}$ . to about  $+200^{\circ}\text{C}$ . The temperatures of the liquid compounds to be contacted may differ from each other.

Generally, in many cases, high temperatures should preferably be avoided during the mixing of the aforesaid compounds (a) and (b) in order to obtain a solid titanium catalyst component of high performance in the form of granules or spherical particles. For example, temperatures of about -70 DEG C. to about +50 DEG C. are preferred. If the contacting temperature is too low, precipitation of a solid product sometimes does not occur. In such a case, the reaction is desirably performed at an elevated temperature of, say, about 50 DEG to about 150 DEG C., or the contacting is performed for an extended period of time to precipitate a solid product. Preferably, the solid product is washed one or more times with an excess of a liquid titanium compound, preferably titanium tetrachloride at a temperature of about 50 DEG to about 150 DEG C. Then, the product is further washed with, for example, a hydrocarbon for subsequent use in polymerization. This method is excellent because the operation is simple and a solid titanium catalyst component of high performance can be obtained.

In another embodiment of this invention, the magnesium compound (a) and the titanium compound (b) are directly reacted with each other in the liquid state in the presence of an electron donor having no active hydrogen, and also, the compounds (a) and (b) may be directly reacted in the absence of the electron donor having no active hydrogen and the resulting product may be contacted with the electron donor having no active hydrogen. In performing this embodiment, the magnesium compound (a) in the liquid state and the titanium compound (b) in the liquid state are contacted in the same proportions and under the same conditions as in the aforesaid embodiment to obtain a suspension containing a solid reaction product. Generally, an electron donor containing no active hydrogen is added to the suspension and reacted at a temperature of about 0 DEG to about 150 DEG C. The amount of the electron donor having no active hydrogen is the same as in the first-mentioned embodiment. The resulting solid product may be washed one or more times at about 50 DEG to about 150 DEG C. with an excess of a liquid titanium compound, preferably titanium tetrachloride, in the same manner as in the first-mentioned embodiment.

In the present invention, both of these embodiments may be used jointly. Thus, the particle size or shape of the titanium catalyst component may be controlled by the first-mentioned embodiment, and the properties of the catalyst component may be minutely controlled by the latter embodiment. According to one specific example of this embodiment, the magnesium compound (a) in the liquid state is contacted with the titanium compound (b) in the liquid state in the presence of an electron donor having no active hydrogen. The solid product may be contacted with a fresh supply of an electron donor having no active hydrogen during or after precipitating the solid product.

Preferably, the solid titanium catalyst component (A) obtained in the aforesaid embodiments is washed well with a hydrocarbon prior to use in polymerization.

In the solid titanium catalyst component, the mole ratio of compound (a) to compound (b), calculated as metal atoms, i.e. the Mg/Ti atomic ratio, is from about 2 to about 100, preferably from about 4 to about 50, more preferably from about 5 to about 30.

Furthermore, in the solid titanium catalyst component (A), the halogen/Ti atomic ratio is from about 4 to about 100, preferably from about 5 to about 90, more preferably from about 8 to about 50.

The amount of the electron donor having no active hydrogen in the solid titanium catalyst component is about 0.01 to about 100 moles, preferably about 0.2 to about 10 moles, more preferably about 0.4 to about 6 moles, per mole of titanium atom.

In most cases, the solid titanium catalyst component used in this invention is in the form of granules or nearly spherical particles, and have a specific surface area of at least about 10 m<sup>2</sup>/g, preferably about 100 to about 1000 m<sup>2</sup>/g.

In accordance with this invention, olefins are polymerized or copolymerized in the presence of a catalyst composed of the resulting solid titanium catalyst component (A) and an organometallic compound (B) of a metal of Groups I to III of the periodic table.

Examples of the organometallic compounds of metals of Groups I to III of the periodic table

are given below.

(i) Organoaluminum compounds having at least one Al-C linkage in the molecule, for example, organoaluminum compounds of the general formula  
 $R@1m Al(OR@2)n Hp Xq$

wherein R@1 and R@2 are identical or different and represent a hydrocarbon group containing 1 to 15 carbon atoms, preferably 1 to 4 carbon atoms; X represents a halogen atom; m is a number represented by 0  
Examples of the hydrocarbon groups in the above formula are alkyl groups.

(ii) Alkylated complexes of metals of Group I and aluminum which are represented by the general formula  
 $M@1 AlR@14$

where M@1 is Li, Na or K, and R@1 is as defined above.

<#s> (iii) Dialkyl compounds of metals of Group II which are represented by the general formula  
 $R@1 R@2 M@2$

wherein R@1 and R@2 are as defined above, and M@2 represents Mg, Zn or Cd.

Examples of the organoaluminum compounds (i) above are those of the following general formulae.

$R@1m Al(OR@2)3-m$

wherein R@1 and R@2 are as defined hereinabove, and m is preferably a number represented by 1.5.ltoreq.m.ltoreq.3.

$R@1m AlX3-m$

wherein R@1 is as defined above, X is halogen, and m is preferably a number represented by 0.5.ltoreq.m<3.

wherein R@1 is as defined above, and m is preferably a number represented by 2.ltoreq.m<3.

$R@1m Al(OR@2)n Xq$

wherein R@1 and R@2 are as defined above, X is halogen, 0

<#s> Specific examples of the aluminum compounds (i) include trialkyl aluminums such as triethyl aluminum and tributyl aluminum; trialkenyl aluminums such as triisoprenyl aluminum; dialkyl aluminum alkoxides such as diethyl aluminum ethoxide and dibutyl aluminum butoxide; alkyl aluminum sesquialkoxides such as ethyl aluminum sesquiethoxide and butyl aluminum sesquibutoxide; dialkyl aluminum halides such as diethyl aluminum chloride, dibutyl aluminum chloride and diethyl aluminum bromide; alkyl aluminum sesquihalides such as ethyl aluminum sesquichloride, butyl aluminum sesquichloride and ethyl aluminum sesquibromide; partially halogenated alkyl aluminums, for example alkyl aluminum dihalides such as ethyl aluminum dichloride and propyl aluminum dichloride; dialkyl aluminum hydrides such as diethyl aluminum hydride and dibutyl aluminum hydride; partially hydrogenated alkyl aluminums, for example alkyl aluminum dihydrides such as ethyl aluminum dihydride and propyl aluminum dihydride; and partially alkoxylated and halogenated alkyl aluminums such as ethyl aluminum ethoxychloride, butyl aluminum butoxychloride and ethyl aluminum ethoxybromide.

$LiAl(C_2H_5)_4$  and  $LiAl(C_7H_{15})_4$  are cited as examples of the compounds (ii) above, and diethyl lead and diethyl magnesium are cited as examples of the compound (iii). Alkyl magnesium halides such as ethyl magnesium chloride can also be used. Of the above compounds, trialkyl aluminums, alkyl aluminum halides, and mixtures of these are preferred.

According to the process of this invention, olefins are polymerized with or without up to about 5 mole% of a diolefin in the presence of a catalyst composed of (A) the solid titanium catalyst component meeting the requirements (I) and (II), and (B) the organometallic compound catalyst component.

Olefins having 2 to 8 carbon atoms are preferred. Specific examples include ethylene,

propylene, 1-butene, 4-methyl-1-pentene and 1-octene. Examples of the diolefins include non-conjugated diolefins such as dicyclopentadiene, 1,4-hexadiene and ethylenenorbornene.

The olefins may be homopolymerized, random copolymerized and blocked copolymerized. In copolymerizations, diolefins such as conjugated or non-conjugated dienes can be chosen as a comonomer. For example, in the copolymerization of propylene, it is possible to polymerize propylene until a homopolymer is obtained in an amount of about 60 to about 90% of the total composition, and subsequently polymerizing ethylene or a mixture of propylene and ethylene. Or a mixture of propylene and ethylene may be polymerized in order to obtain a copolymer having not more than about 5% by weight of ethylene.

The polymerization can be performed either in the liquid phase or in the gaseous phase. In the liquid-phase polymerization, an inert hydrocarbon solvent such as hexane, heptane or kerosene may be used as a reaction medium, but the olefin itself may also be used as the reaction medium. In the liquid-phase polymerization, about 0.0001 to about 1.0 millimole calculated as titanium atom in component (A) of component (A) per liter of liquid phase, and about 1 to about 2000 moles, preferably about 5 to about 500 moles, of the component (B) as metal atom, per mole of the titanium atom in the component (A) may be used.

In polymerization, a molecular weight controlling agent such as hydrogen may be used. To control the stereospecificity of an alpha-olefin having at least 3 carbon atoms, the polymerization may be carried out in the copresence of an electron donor such as ethers, ethylene glycol derivatives, amines, amides, sulfur-containing compounds, nitriles, esters, carboxylic acids, acid amides, oxy acid, keto acids, acid anhydrides, acid halides and amino acids. Organic esters, above all aromatic carboxylic acid esters, are preferred as the electron donor. Such an aromatic carboxylic acid ester is selected from those used in the preparation of the solid catalyst component (A). Benzoic acid esters and nuclearily substituted benzoic acid esters are especially preferred. Specific examples of the nuclearily substituted benzoic acid esters are toluates, t-butylbenzoates, anisates, phthalates, diterephthalates, hydroxybenzoates and aminobenzoates. Alkyl esters, for example C1-C8 alkyl esters, are preferred. Methyl p-toluate and ethyl p-toluate are most preferred.

The electron donor may be used in the form of an adduct with the aforesaid organometallic compound, or with other compounds such as Lewis acids (e.g.,  $\text{AlCl}_3$ ). The effective amount of the electron donor is usually about 0.001 to about 10 moles, preferably about 0.01 to about 2 moles, more preferably about 0.1 to about 1 mole, per mole of the organometallic compound.

In the gaseous phase polymerization, a fluidized bed, an agitated fluidizedbed, etc. are used, and the catalyst component (A) as a solid or in a form diluted with hexane, olefin, etc. and the component (B) as such or in a form diluted with hexane, olefin, etc. are fed into a polymerization vessel, and if desired, hydrogen in gaseous form is fed into the polymerization vessel to perform polymerization therein. In the gaseous-phase polymerization, about 0.001 to about 1.0 millimole calculated as titanium atom in component (A) of component (A) per liter of vapor phase, and about 1 to about 2000 moles, preferably about 5 to about 500 moles, of the component (B) as metal atom, per mole of the titanium atom in the component (A) may be used.

The polymerization of olefins is carried out preferably at a temperature of about 20 DEG to about 200 DEG C., more preferably about 50 DEG to about 180 DEG C. and a pressure of from atmospheric pressure to about 100 kg/cm<sup>2</sup>, preferably about 2 to about 50 kg/cm<sup>2</sup>. The polymerization may be performed batchwise, semicontinuously, or continuously. It is also possible to perform the polymerization in two or more stages having different reaction conditions.

In particular, when applied to stereospecific polymerization of alpha-olefins having at least 3 carbon atoms, the process of this invention can afford polymers having a high stereospecificity index with a high catalytic efficiency. In polymerizing olefins using a similar solid catalyst component previously suggested, an attempt to obtain a polymer of a high melt index by using hydrogen frequently results in a tendency of unnegligibly decreasing



the stereospecificity of the polymer, but the process of this invention can reduce this tendency. As the catalyst component in accordance with this invention is highly active, the amount of the polymer yielded per unit weight of the solid titanium catalyst component is larger than that in the prior art when obtaining a polymer of the same stereospecific index. Accordingly, the amount of the catalyst residue in the polymer, especially its halogen content, can be reduced, and the operation of removing the catalyst can be omitted. Moreover, the tendency of corrosion of molds in molding the resulting polymer can be markedly inhibited.

Furthermore, by slurry polymerization or gaseous phase polymerization, too, a polymer in the form of granules or nearly spherical particles like an aggregate of fine particles can be formed. Such a granular or spherical polymer has good flowability, and in some applications, it can be used without pelletization.

The particle diameter of the polymer can be easily controlled by changing the catalyst preparing conditions in accordance with this invention.

The following Examples illustrate the present invention more specifically.

#### EXAMPLE 1

##### Preparation of a catalyst component (A):

Anhydrous magnesium chloride (4.76 g), 15 ml of decane and 18.1 ml of 2-ethylhexyl alcohol were reacted at 120 DEG C. for 2 hours to form a uniform solution, and then 0.84 ml of ethyl benzoate was added. The mixture was maintained at 120 DEG C. for 1 hour with stirring, and then cooled to room temperature. The solution was added to 200 ml of titanium tetrachloride maintained at 0 DEG C., and the mixture was maintained at this temperature for 1 hour. Then, the temperature was gradually raised to 20 DEG C. over 1 hour, and then raised to 80 DEG C. over 30 minutes. When the temperature was raised to 80 DEG C., ethyl benzoate (2.33 ml) was added and the solution was maintained at this temperature for 2 hours with stirring. The solid portion in this suspension was collected by filtration, and again suspended in 100 ml of titanium tetrachloride. Ethyl benzoate (2.23 ml) was added, and with stirring, the mixture was maintained at 90 DEG C. for 2 hours. The solid material was collected by filtration, and washed well with purified hexane until no free titanium compound was detected in the wash liquid. The solid was then dried to afford a catalyst component (A) containing 3.3% by weight of titanium, 57.0% by weight of chlorine, 16.0% by weight of magnesium and 14.4% by weight of ethyl benzoate.

##### Polymerization:

A 2-liter autoclave was charged with 750 ml of purified hexane, and then with 1.67 mmole of triisobutyl aluminum, 0.833 mmole of ethyl aluminum sesquichloride and 0.5 mmole of methyl p-toluate under an atmosphere of propylene at room temperature. Five minutes later, 0.015 mmole of the catalyst component (A) calculated as titanium atom was fed into the autoclave. Hydrogen (400 ml) was introduced into it, and the temperature was raised to 70 DEG C. Propylene was polymerized at this temperature for 2 hours. During the polymerization, the pressure was maintained at 7 kg/cm<sup>2</sup>.

After the polymerization, the slurry containing the resulting polymer was filtered to separate it into a white powdery polymer and a liquid layer. On drying, the amount of the white powdery polymer obtained was 315.0 g. The polymer had a boiling n-heptane extraction residue of 98.4%, a melt index (M.I.) of 6.4 and an apparent density of 0.44 g/ml. Concentrating the liquid layer afforded 2.6 g of a solvent-soluble polymer. Accordingly, the catalyst activity was 21000 g-PP/mole-Ti, and I.I. was 97.6%.

The particle size distribution of the polymer was very good, and the proportion of particles having a size of 250 to 105 microns was 91.3% of the entire polymer.

#### EXAMPLE 2

#### Preparation of a catalyst component (A):

Anhydrous magnesium chloride (4.76 g), 15 ml of decane and 23.2 ml of 2-ethylhexyl alcohol were reacted at 120 DEG C. for 2 hours to form a uniform solution, and then 1.43 ml of ethyl benzoate was added. The mixture was maintained at 120 DEG C. for 1 hour with stirring, and then cooled to room temperature. The solution was added to 200 ml of titanium tetrachloride maintained at -20 DEG C., and the mixture was maintained at this temperature for 1 hour. Then, the temperature was gradually raised to 20 DEG C. over 1 hour, and then raised to 80 DEG C. over 30 minutes. When the temperature was raised to 80 DEG C., ethyl benzoate (2.50 ml) was added and the solution was maintained at this temperature for 2 hours. The solid portion in this suspension was collected by filtration, and again suspended in 100 ml of titanium tetrachloride. Ethyl benzoate (3.26 ml) was added, and with stirring, the mixture was maintained at 90 DEG C., for 2 hours. Then, by the same procedure as in Example 1, a catalyst component (A) was prepared. The catalyst component (A) contained 3.4% by weight of titanium, 57.0% by weight of chlorine, 18.0% by weight of magnesium and 15.2% by weight of ethyl benzoate.

Propylene was polymerized in the same way as in Example 1. The results are shown in Table 1.

The particle size distribution of the polymer was very good, and the proportion of particles having a size of 420 to 250 microns was 95.8% of the entire polymer.

#### EXAMPLE 3

Example 1 was repeated except that the amount of hydrogen used in the polymerization was changed to 1 liter. The results are shown in Table 1.

#### EXAMPLE 4

Example 1 was repeated except that the amount of hydrogen used in the polymerization was changed to 2 liters. The results are shown in Table 1.

#### EXAMPLE 5

Example 1 was repeated except that the amount of triisobutyl aluminum, ethyl aluminum sesquichloride and methyl p-toluate used in the polymerization were changed to 0.50 mmole, to 0.25 mmole, and to 0.15 mmole, respectively. The results are shown in Table 1.

#### EXAMPLE 6

A 2-liter autoclave was charged with 750 ml of purified hexane, and then with 0.88 mmole of triethyl aluminum, 0.32 mmole of ethyl aluminum sesquichloride and 0.30 mmole of methyl p-toluate under an atmosphere of propylene at room temperature. Five minutes later, 0.015 mmole of the catalyst component (A) synthesized in Example 2, calculated as titanium atom, was fed into the autoclave. The autoclave was closed, and then heated. At 60 DEG C., hydrogen (500 ml) was introduced into it, and then a mixed gas of propylene and ethylene (propylene: 93.6 mol%, ethylene 6.4 mol%) was introduced. The polymerization system was kept at 60 DEG C., and the total pressure was maintained at 4.0 kg/cm<sup>2</sup>. Two hours after introducing the mixed gas, the polymerization system was cooled to terminate the reaction.

After polymerization, the slurry containing the resulting polymer was filtered to separate it into a white powdery polymer obtained and a liquid layer. The amount of the powdery polymer was 332.6 g. The polymer had a melt index (M.I.) of 8.2, an apparent density of 0.38 g/ml and a melting point of 135 DEG C. and contained 4.3 mol% of ethylene. Concentrating the liquid layer afforded 21.3 g of a solvent-soluble polymer.

#### EXAMPLE 7

A 2-liter autoclave was charged with 1 liter of purified hexane, and then heated. At 60 DEG C., 1.0 mmole of triethyl aluminum and 0.02 mmole, calculated as titanium atom, of the

catalyst component (A) synthesized in Example 1 were added, and then the autoclave was closed. Hydrogen was introduced to a pressure of 0.6 kg/cm<sup>2</sup>, and then a mixed gas of ethylene and butene (ethylene: 93.2 mol%, butene 6.8 mol%) was introduced. The polymerization system was kept at 70 DEG C., and the total pressure was maintained at 3.0 kg/cm<sup>2</sup>. Two hours after the introduction of the mixed gas, the polymerization system was cooled to terminate the reaction.

After the polymerization, the slurry containing the resulting polymer was filtered to collect a white powdery polymer. After drying, the amount of the white powdery polymer yielded was 251.4 g. The polymer had a density of 0.930, an apparent density of 0.38 g/ml, and an MI of 1.7.

The particle size distribution of the polymer was very good, and the proportion of particles having a size of 105 to 177 microns was 87.3% of the entire polymer. Concentrating the liquid layer afforded 6.5 g of a solvent-soluble polymer. Accordingly, the catalyst activity was 16800 g-PE/mole-Ti, and yield was 97.5%.

#### EXAMPLE 8

Anhydrous magnesium chloride (4.76 g), 15 ml of decane and 19.3 ml of 2-ethylhexyl alcohol were reacted at 120 DEG C. for 2 hours to form a uniform solution. Then, 1.8 ml of benzoyl chloride was added, and the mixture was maintained at 120 DEG C. for 1 hour with stirring. The solution was then cooled to room temperature. The cooled solution was added to 200 ml of titanium tetrachloride maintained at 0 DEG C. Then, by the same procedure as in Example 1, a catalyst component (A) was prepared. The catalyst component (A) contained 5.8% by weight of titanium, 55.0% by weight of chlorine, 16.0% by weight of magnesium and 14.5% by weight of 2-ethylhexyl benzoate.

#### Polymerization:

A 3-liter autoclave was charged with 1500 ml of purified hexane, and then with 1.0 mmole of triethyl aluminum, 0.5 mmole of ethyl aluminum sesquichloride and 0.03 mmole, calculated as titanium atom, of the catalyst component (A) under an atmosphere of nitrogen at room temperature. The autoclave was closed, and then heated. At 60 DEG C., hydrogen was introduced to a pressure of 4.0 kg/cm<sup>2</sup>, and then ethylene was introduced. The polymerization system was kept at 70 DEG C., and the total pressure was maintained at 8.0 kg/cm<sup>2</sup>. Two hours after the introduction of ethylene, the polymerization system was cooled to terminate the reaction.

After the polymerization, the slurry containing the resulting polymer was filtered to collect a white powdery polymer. After drying, the amount of the white powdery polymer yielded was 429.3 g. The polymer had an apparent density of 0.35 g/ml and an MI of 1.7. The particle size distribution of the polymer was very good, and the proportion of particles having a size of 250 to 105 microns was 93.4% of the entire polymer. Accordingly, the polymerization activity was 14300 g/mole-Ti.

#### EXAMPLE 9

Glass beads (200 g) were added as a dispersing aid to a 3-liter autoclave. The inside of the autoclave was fully purged with propylene. Separately, a 100 ml flask was charged with 50 ml of hexane, 3.33 mmoles of triethyl aluminum, 1.67 mmoles of ethyl aluminum sesquichloride, 1 mmole of methyl p-toluate and 0.02 mmole, calculated as titanium atom, of the catalyst component prepared in Example 1, and they were fully stirred. The entire mixture was introduced into the autoclave. The polymerization system was closed, and hydrogen was introduced to a pressure of 2 kg/cm<sup>2</sup>. Propylene was further introduced, and maintained at 70 DEG C. and 20 kg/cm<sup>2</sup> for 2 hours with stirring.

After the polymerization, the resulting polymer was separated from the glass beads. The results are shown in Table 1.

#### EXAMPLE 10

#### Preparation of a catalyst component (A):

Anhydrous magnesium chloride (4.76 g), 70 ml of toluene and 17.7 ml of butyl alcohol were reacted at 120 DEG C. for 2 hours to form a uniform solution, and then 1.43 ml of ethyl benzoate was added. The mixture was maintained at 120 DEG C. for 1 hour with stirring, and then cooled. The solution was added to 200 ml of titanium tetrachloride maintained at -20 DEG C., and the mixture was maintained at this temperature for 1 hour. Then, the temperature was gradually raised to 20 DEG C. over 1 hour, and then raised to 80 DEG C. over 30 minutes. When the temperature was raised to 80 DEG C., ethyl benzoate (2.33 ml) was added and the solution was maintained at this temperature for 2 hours with stirring. The solid portion in this suspension was collected by filtration, and again suspended in 100 ml of titanium tetrachloride. Ethyl benzoate (2.23 ml) was added, and with stirring, the mixture was maintained at 90 DEG C. for 2 hours. The solid material was collected by filtration, and washed well with purified hexane until no free titanium compound was detected in the wash liquid. The solid was then dried to afford a catalyst component (A).

#### Polymerization:

Ethylene was polymerized in the same way as in Example 8 except that the catalyst component obtained as above was used. The results are shown in Table 1.

#### EXAMPLE 11

A catalyst component was prepared in the same way as in Example 10 except that 14.4 ml of n-propyl alcohol was used instead of 17.7 ml of butyl alcohol. Using the resulting catalyst component, ethylene was polymerized in the same way as in Example 10. The results are shown in Table 1.

#### EXAMPLE 12

Anhydrous magnesium chloride (4.76 g), 23.2 ml of 2-ethylhexyl alcohol and 25 ml of decane were reacted at 120 DEG C. for 2 hours to form a uniform solution. Then, 2.3 ml of ethyl benzoate was added. The uniform solution was added dropwise with stirring over 1 hour to 200 ml of titanium tetrachloride cooled at -20 DEG C.

The mixture was maintained at 90 DEG C. for 2 hours with stirring. The solid portion was collected by filtration, and again suspended in 100 ml of titanium tetrachloride, followed by reaction at 90 DEG C. for 2 hours. The solid material was collected by filtration, and washed well with purified hexane until no free titanium compound was detected in the wash liquid. The solid was then dried to afford a catalyst component (A) containing 3.8% by weight of titanium, 56% by weight of chlorine, 17% by weight of magnesium and 14.1% by weight of ethyl benzoate.

Propylene was polymerized in the same way as in Example 1 except that the amount of hydrogen was changed to 500 ml. The results of the polymerization are shown in Table 1.

#### EXAMPLE 13

Anhydrous magnesium chloride (4.76 g), 19.4 ml of 2-ethylhexyl alcohol, 2.3 ml of ethyl benzoate and 25 ml of decane were reacted at 120 DEG C. for 2 hours to form a uniform solution which was then cooled. The uniform solution was added dropwise with stirring over 1 hour to 200 ml of titanium tetrachloride cooled at -20 DEG C.

Then, by the same procedure as in Example 2, a titanium component (A) was prepared. The component (A) contained 4.4% by weight of titanium, 59.0% by weight of chlorine, 18.0% by weight of magnesium and 13.7% by weight of ethyl benzoate.

#### Polymerization:

A 2-liter autoclave was charged with 750 ml of purified hexane, and with 3.75 mmoles of triethyl aluminum, and 1.25 mmoles of methyl p-toluate under an atmosphere of propylene at room temperature. Five minutes later, 0.0225 mmole, calculated as titanium atom, of the

catalyst component (A) was fed into the autoclave, and then 500 ml of hydrogen was introduced into it. The temperature was raised to 60 DEG C., and propylene was polymerized at this temperature for 2 hours. During the polymerization, the pressure was maintained at 7 kg/cm<sup>2</sup>. The results of the polymerization are shown in Table 1.

#### EXAMPLE 14

Magnesium chloride (4.76 g) and 30.9 ml of 2-ethylhexyl alcohol were reacted at 130 DEG C. for 2 hours with stirring to form a uniform solution. Ethyl benzoate (2.3 ml) was added to the solution, and the mixture was maintained at this temperature for 1 hour with stirring. The resulting solution was added dropwise with stirring over 1 hour to 200 ml of titanium tetrachloride cooled to 0 DEG C. Then, by the same procedure as in Example 12, a catalyst component (A) was obtained. Propylene was polymerized in the same way as in Example 12. The results are shown in Table 1.

#### EXAMPLE 15

Preparation of a catalyst component (A):

A decane solution (83.6 ml) containing 50 mmoles of ethylbutyl magnesium was reacted with 15.4 ml of 2-ethylhexanol at 80 DEG C. for 2 hours to form a uniform solution. To the uniform solution was added 1.43 ml of ethyl benzoate to form a uniform solution. The solution was added dropwise with stirring over 1 hour to 200 ml of titanium tetrachloride maintained at -20 DEG C. Then, by the same procedure as in Example 12, a catalyst component (A) was prepared.

Polymerization:

Propylene was polymerized in the same way as in Example 13 except that ethyl benzoate was used instead of the methyl p-toluate. The catalytic activity was 14000 g-PP/mole-Ti, and I.I. was 93.8%.

#### EXAMPLE 16

Ethyl benzoate (1.43 ml) was added to a uniform solution obtained by mixing 5.25 g of ethoxy magnesium chloride, 7.7 ml of 2-ethylhexyl alcohol and 50 ml of decane at room temperature. The resulting uniform solution was added dropwise over 1 hour to 200 ml of titanium tetrachloride maintained at -20 DEG C.

Then, by the same procedure as in Example 12, a catalyst component (A) was prepared. Propylene was polymerized in the same way as in Example 12. The results are shown in Table 1.

#### EXAMPLE 17

Magnesium metal (1.22 g), 4.0 ml of methanol, 23.3 ml of 2-ethylhexyl alcohol and then 1.43 ml of ethyl benzoate and 50 ml of decane was reacted at 65 DEG C. for 4 hours in the presence of hydrogen chloride to form a uniform solution.

Then, by the same procedure as in Example 12, a catalyst component (A) was prepared. Propylene was polymerized in the same way as in Example 12. The results are shown in Table 1.

#### EXAMPLE 18

A solid substance formed by the reaction of 50 mmoles of butyl magnesium chloride with silicon tetrachloride, 25 ml of decane and 23.4 ml of 2-ethylhexyl alcohol were reacted at 120 DEG C. for 2 hours to form a uniform solution. The solution was cooled, and 1.8 ml of benzoyl chloride was added. Then, by the same procedure as in Example 12, a catalyst component (A) was prepared. Propylene was polymerized in the same way as in Example 12. The results are shown in Table 1.

Diethoxy magnesium (5.73 g), 23.4 ml of 2-ethylhexyl alcohol and 50 ml of decane were reacted in the presence of hydrogen at 130 DEG C. for 3 hours to form a uniform solution, and then, 1.43 ml of ethyl benzoate was added.

TABLE 1

Amount
White powdery polymer of the n-Heptane solvent-Cl content
Amount
extraction
Apparent
soluble in the
yielded
residue density
polymer
Activity II polymer
Example
(g) (%) M.I.
(g/ml)
(g) (g-PP/mmole-Ti)
(%)
(ppm)
2 332.4
98.4 3.0 0.43 3.1 22400 97.5
50
3 298.3
97.5 22 0.44 2.9 20100 96.6
55
4 250.3
96.1 190 0.43 3.2 16900 94.9
70
5 283.6
98.6 3.2 0.42 2.6 19100 97.7
40
9 348.3
96.5 10.3
0.49 -- 17400 96.5
75
10 463.3
-- 1.3 0.32 -- 15400 -- 70
11 470.2
-- 2.4 0.34 -- 14700 -- 75
12 321.1
97.9 3.6 0.34 3.3 21600 96.9
50
13 346.5
96.7 4.5 0.39 4.9 15600 95.3
55
14 293.1
96.0 7.1 0.36 4.0 19800 94.7
60
16 258.5
97.4 4.4 0.35 3.7 17500 96.0
65
17 290.1

97.4 3.2 0.38 3.8 19600 96.1  
65  
18 976.5  
97.9 6.3 0.34 3.4 18700 96.7  
65  
19 253.6  
97.6 4.0 0.37 3.3 17100 96.3  
70